



TITLE:

ダイヤモンドのエピタキシャル成長とその半導体デバイスに関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

藤森, 直治

CITATION:

藤森, 直治. ダイヤモンドのエピタキシャル成長とその半導体デバイスに関する研究. 京都大学, 1995, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1995-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3099754>

RIGHT:

②

ダイヤモンドのエピタキシャル成長と
その半導体デバイスに関する研究

1994年

藤 森 直 治

ダイヤモンドのエピタキシャル成長と その半導体デバイスに関する研究

目 次

第 1 章 緒 論	1
1 - 1 研究の背景	1
1 - 1 - 1 ダイヤモンドの物性と利用の現状	1
1 - 1 - 2 ダイヤモンドの電子物性と期待される応用	5
1 - 1 - 3 ダイヤモンド半導体のこれまでの研究	11
1 - 1 - 4 ダイヤモンドの気相合成技術	16
1 - 2 本研究の目的	24
1 - 3 本論文の構成	25
第 2 章 ダイヤモンド膜の気相合成と膜質の評価	29
2 - 1 基板および前処理	29
2 - 2 エピタキシャル成長装置および条件	29
2 - 3 評価方法	33
第 3 章 気相合成ダイヤモンド膜の特性	36
3 - 1 結晶組織観察および X 線回折	36
3 - 2 光学的特性	43
3 - 2 - 1 ラマン分光法による評価	43
3 - 2 - 2 カソードルミネッセンスによる評価	45
3 - 3 まとめ	52

第4章	ダイヤモンドのエピタキシャル成長	53
4-1	基板面方位の影響	53
4-2	反応ガス中のメタン濃度の影響	60
4-2-1	表面観察および電子線回折による評価	60
4-2-2	ラマン分光法による評価	67
4-2-3	カソードルミネッセンスによる評価	71
4-3	X線ロックアップカーブによる結晶状態の評価	80
4-4	STMによるエピ膜表面の観察	84
4-5	まとめ	88
第5章	エピタキシャル成長膜へのドーピング	92
5-1	各種不純物元素のドーピング膜の表面および結晶状態	92
5-2	Bドーパエピタキシャル成長膜への基板面方位・ 成長条件の影響	105
5-3	Bドーパエピタキシャル成長膜の電気的特性	115
5-4	Bドーパエピタキシャル成長膜の光学的性質	125
5-5	まとめ	127
第6章	Bドーパエピタキシャル成長膜への金属の接触特性	129
6-1	オーミック接触の形成	129
6-2	ショットキー接触の形成	133
6-2-1	W、Au、Mo電極の接触特性	133
6-2-2	Al電極接触特性へのエピ膜形成条件の影響	145
6-3	まとめ	148
第7章	ダイヤモンドデバイスの作製と評価	150
7-1	発光素子	150
7-2	MESFET	156
7-3	高耐圧ゲート構造とこれを利用したFET	159
7-4	まとめ	164

第8章	結 論	166
第9章	結 言	169
	謝 辞	171
	本論文に関する発表論文	172

第 1 章 緒 論

1 - 1 研究の背景

1 - 1 - 1 ダイヤモンドの物性と利用の現状

ダイヤモンドは宝石として紀元前から人類にとって貴重な物質であった。初めはガラスの一つとして、そして硬い宝石として利用されてきた。ダイヤモンドが炭素でできた物質であることは 18 世紀末に証明され、19 世紀の後半には南アフリカの大鉱脈が発見された。宝飾品としてではなく工業的なダイヤモンドの利用は今世紀になってから開始され、1955 年には超高压法によるダイヤモンドの人工合成技術が開発された。現在では生産されるダイヤモンドの 95% 以上が人工合成法で作られており、生産されたダイヤモンドのほとんどが工業的に利用されている。しかし、後述するように、工業的な利用のほとんどが硬いという特性のみを使用した、砥石や工具としての利用である。

ダイヤモンドには不純物の含有によって 4 つの型があることが知られている。これらの性質を表 1 - 1 に示す。大きく分けると I 型と II 型があり、I 型は窒素を含むのに対して II 型は窒素をほとんど含んでいない。光学的吸収端は II 型では 225 nm (5.47 eV) であるのに対して、I 型では 300 nm 付近にあり、これは窒素の含有によって決まっている。各々の型はさらに 2 つの型に分類されている。I a 型は天然の産出量が最も多く一般に目に触れることの多いダイヤモンドである。窒素は 1,000 ppm 以上も含有されている。格子間にある窒素原子 2 つのペアーを作る場合 (A-aggregate) と、4 つの格子間窒素原子が空格子を取り囲む場合 (B-aggregate) の、2 種類の構造があるとされている。このような窒素の結合状態のために C - N 結合の吸収が起こらず、見た目には無色透明である。I b 型は窒素の量は I a より少ないが、窒素は均一に置換型固溶している。この型は黄色を呈し、天然産では希少価値があるが、人工合成のダイヤモンドはほとんどこの型である。II a 型はほとんど不純物を含んでいないので、ダイヤモンドという物質を代表する型と言える。II b 型はボロンを含んでお

表 1-1 : ダイヤモンドの型と主な性質

ダイヤモンドの型		I		II	
		I a	I b	II a	II b
不純物	窒素 (ppm)	> 1000	50 ~ 1000	< 1	< 1
	その他	なし	人工では Ni、Fe 等	なし	B ~ 150ppm Al ~ 100ppm
光学的吸収端 (nm)		300	300	225	225
色		無色	黄色	無色	青色
抵抗率 (Ωcm)		$10^{14} \sim 10^{15}$			$10^9 \sim 10^4$
熱伝導率 ($\text{W/cm}\cdot\text{K}$)		> 9	9 ~ 22	22	~ 22

り、これが青色発色や p 型の半導体特性の原因となっている。いわゆるブルーダイヤと呼ばれるダイヤモンドで、産地によってはアルミニウムがボロンと同程度に含有されている。

ダイヤモンドの超高圧による人工合成技術は、1955年に General Electric 社によって確立された。この方法は Fe、Co、Ni 等の金属を触媒として、高温、高圧下にするることによって炭素をダイヤモンドに変換する。炭素の金属触媒中での温度-圧力で表した相図に、Berman-Simon 線と呼ばれるグラファイトとダイヤモンドの平衡線がある。言うまでもなくダイヤモンドは高圧相であるので、これを越えるような圧力・温度条件でダイヤモンドを合成している。超高圧装置の構成や触媒の組成にもよるが、概ねその条件は 1500℃、5 万気圧以上である。この方法で製造されるダイヤモンドは砥粒として使用される粒状のダイヤモンドで、その粒径は数 μm から 1 mm 程度である。近年、超高圧装置の低温部にダイヤモンドを種結晶として置き、高温部を炭素供給源（グラファイトやダイヤモンド）とする温度差法が開発され、数 mm 程度の単結晶も製造されるようになった。1)

もう一つの人工合成技術は衝撃法である。この方法は、火薬の爆発で発生する衝撃波で炭素をダイヤモンドに変換する方法である。瞬間的な手法であるため大型の結晶を作製することはできないが、微粒の砥粒の作製には大量生産手法として利用されている。

ダイヤモンドは物質中で最も硬度が高い（ビッカース硬度 10,000）ことはよく知られているが、その他にも以下のような様々な特徴のある物性を有している。

1. ヤング率が最大
2. 熱伝導率が最大
3. 化学的に安定（溶解できる液体はない）
4. デバイ温度が最大

このような特徴は各々が他の物質にないばかりでなく、組合せとしても極めて異例な物質である。物質中最大という物性を 2 つ以上持っているのはダ

ダイヤモンドだけである。しかし、物性上の特徴を実際の利用に役立てるにはダイヤモンドはきわめて難しい材料である。何よりも最も硬い物質であることから加工が難しいことが挙げられる。塑性加工は全く不可能であり、研磨や切断は可能であるものの、ダイヤモンドやレーザーでの加工となる。ダイヤモンド砥粒を使う加工でも他の材料に比べて長い加工時間を要することから、加工費用は難加工材と言われるセラミックス等の他材料よりはるかに高価である。

さらに天然や超高压合成では粒子状の結晶しかできず、結合材なくしては焼結体を作製することもできない。硬いことを利用する工具等では金属等を結合材とする焼結ダイヤモンドが使用されている。硬度を利用する場合にはダイヤモンドの体積含有率が大きければダイヤモンドを使う意義は失われないうが、その他の多くの物性の利用では純粋なダイヤモンドが必要で、ごく小さな単結晶を使用するしかなかった。現在では10mm程度の単結晶の人工合成が可能であるが、価格は高く、加工の難しいことも合わさってその利用範囲は限られている。このようなことから、形状的な拘束を解除でき、純粋なダイヤモンドを安価に得られる技術として気相合成法の開発が待たれていた。

硬い以外の性質を利用する用途の代表はヒートシンクである。銀の5倍という物質中最も大きい熱伝導率($22\text{ W/cm}\cdot\text{K}$)は、ヒートシンク材料として極限の材料であることを示している。レーザーダイオード等極めて局所的な熱発生が素子性能に決定的な影響を与えるデバイスのヒートシンク材料として広く利用されている。ダイヤモンドの熱の伝導はフォノン伝導であるが、異相を含んでいないことが必須の要件であり、焼結ダイヤモンドではこの特性を利用することはできない。また、単結晶ダイヤモンドでは窒素が置換型不純物としてフォノン散乱の原因となるため、その含有量は熱伝導率を左右する要因である。超高压合成では窒素が原料から入ることを完全に阻止するのは難しいが、IIaダイヤモンドに近い熱伝導率とするには窒素を100ppm以下とすることが必要である。また、自然界では1%程度混入している ^{13}C の存在もその散乱要因となる。したがって、さらに熱伝導率を大きくするためには炭素を ^{12}C もしくは ^{13}C のみとすることが考えられる。

このような考え方でPryor等は ^{12}C のみの単結晶ダイヤモンドを製作し、 $32\text{ W/cm}\cdot\text{K}$ という高い熱伝導率を報告している。2)

光学部品としては、広い波長域での光透過性と共に高い熱伝導率を持つことから、大パワーの光の処理に有利である。炭酸ガスレーザーのレンズ等に使われた例がある。また、特殊な計測用光学窓としても使用された例がある。

以上のような硬いこと以外を利用した例はきわめて少なく、ここからも明らかなようにダイヤモンドの様々な優れた特性がほとんど利用されていない。先述のごとく形状的な制約と高い価格が大きな足かせとなってきたが、そればかりでなく、ダイヤモンドの物性の解明が不十分であることも原因と考えられる。特に電子的な特性に関しては解明が不十分であると考えられ、このことも本研究を開始する大きな動機であった。

1-1-2 ダイヤモンドの電子物性と期待される応用

ダイヤモンドはIV族元素でダイヤモンド構造の結晶であるところから、Si等と同様に半導体として使用できる可能性を持っている。

ダイヤモンドの半導体としての性質を他の半導体材料と比較して表1-2に示す。ダイヤモンドの特徴は以下のように表される。

- ① バンドギャップが大きい
- ② 低誘電率
- ③ キャリヤ移動度が大きい(とくに正孔)
- ④ 熱伝導率が大きい

ダイヤモンドは5.47eVと広いバンドギャップを持っているが、これはSiと同様に間接遷移である。Painter等が報告したバンド構造を図1-1に示す。3)比誘電率は可視光の約2.4の屈折率から約5.8と計算される。室温でのキャリヤ移動度についてはKonorova等が報告しているデータを示した。4)この他にRussell等は磁気抵抗効果の測定から正孔の移動度が最高 $3,900\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のものもあることを報告している。5)

天然にも電気伝導性を有するダイヤモンドがあることは古くから知られて

表 1 - 2 : ダイヤモンドおよび各種半導体材料の室温特性比較

半導体材料		ダイヤモンド	Si	GaAs	3C-SiC
バンドギャップ (eV)		5.47	1.1	1.4	2.2
比誘電率		5.7	11.9	13.1	9.7
熱伝導率 (W/cm·K)		22	1.5	0.5	4.9
キャリア移動度 (cm ² /V·s)	電子	2000	1500	8500	1000
	正孔	2100	450	400	70
飽和電子移動速度 (cm/s)		2.5x10 ⁷	1x10 ⁷	2x10 ⁷	2x10 ⁷
破壊電界 (V/cm)		7x10 ⁶	3x10 ⁵	4x10 ⁵	4x10 ⁶

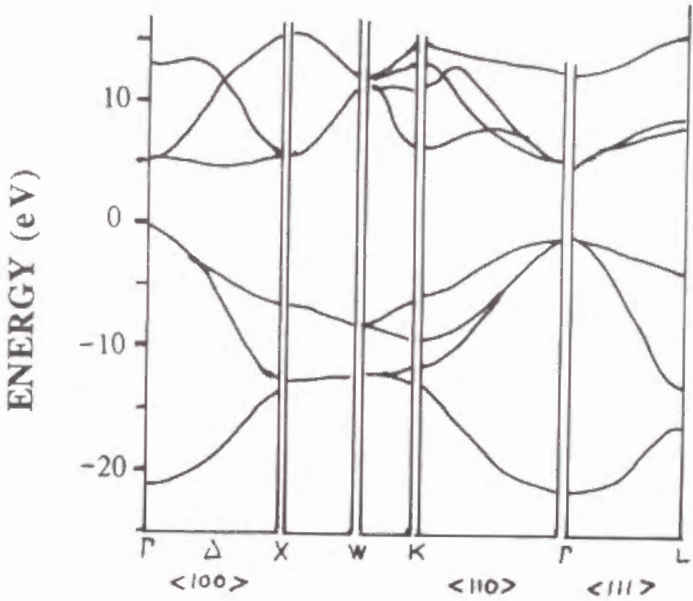


図 1 - 1 : Painter によるダイヤモンドのバンド構造³⁾

いた。Ⅱb型と呼ばれるこのダイヤモンドがp型半導体であることはCustersが明らかにした。6)Wentorf等は超高压合成によってp型ダイヤモンドが作製できることを示した。7)Bドーピングがp型半導体を形成することは多くの研究者によって予測されていたが、天然のⅡb型ダイヤモンドにはAlが含まれるものが多くあり、p型となるドーピング元素の特定はChrenko等が超高压合成において添加元素を厳密に検討してBが必要な不純物原子であることを明らかにした。8)超高压合成ではn型の半導体の形成は報告されていない。超高压合成でのn型ダイヤモンドについての研究はかなり行われてきたと思われるが、いずれも不成功に終わったためか報告例はない。

光学的な特性の研究からもダイヤモンドの電子構造にいくつかの解明が成されている。Collins等は光の透過特性から様々な吸収が存在することを系統的に調査している。9)ダイヤモンドはカラーセンターにより発光することが古くから知られており、DeanやCollins等が詳しい報告をしている。カソードルミネッセンスやフォトミネッセンスによって発光する準位についてはかなり詳しく分かっているが、超高压で作られた単結晶や天然に産するダイヤモンドの多くは窒素を含んでおり、窒素原子、欠陥もしくはこの両者にからんだ準位が発光に関与していると考えられている。10)また、電子線照射によりできる欠陥がカラーセンターとなることも報告されている。この他にバンドAと呼ばれるカラーセンターが知られているが、この発光はダイヤモンドの種類によって異なることをDeanが報告している。11)すなわち、Ia型では3.1eVを、Ⅱb型では2.8eVを、人工合成のダイヤモンド(Ⅱb型)では2.4eVを中心とした発光となると報告している。

半導体材料を比較する性能指数でダイヤモンドを評価することはいくつか行われている。代表的な2つの指標である、JohnsonおよびKeysの性能指数を計算した。12,13)

Johnsonの指標は高周波の高出力デバイスとして適用した場合の指標で、式(1-1)で表される。

$$E_B V_{SAT} / \pi \quad (1-1)$$

E_B : 絶縁破壊電界 V_{SAT} : 飽和電子速度

Keysの指標は集積回路を作製したときの、高速スイッチング性を評価する指標で、式(1-2)で表される。

$$\sigma_T (V_{SAT} / K)^{1/2} \quad (1-2)$$

σ_T : 熱伝導率 V_{SAT} : 飽和電子速度 K : 誘電率

表1-2の物性値を用いて他の半導体材料との比較を表1-3に示した。表中の数値が大きい方が優れているとの評価であるが、ダイヤモンドはどちらの指標共に最も大きな値になり、本質的にダイヤモンドは高出力・高周波のデバイスとしても、集積化した論理回路としても、比較した他の材料より優れている。これらの指標の比較ですべての電子デバイスについての評価ができるわけではないが、多くの研究者にとって重要な研究分野である、高周波デバイスや高速論理素子において、ダイヤモンドのポテンシャルを示している。

表1-3: 各種半導体材料の性能指数

半導体材料	ダイヤモンド	Si	GaAs	3C-SiC
Johnsonの指標	1.4×10^{13}	5.0×10^{11}	1.3×10^{12}	1.3×10^{13}
Keysの指標	4.3×10^4	1.4×10^3	6.3×10^2	7.0×10^3

半導体素子として具体的な応用分野について考察すると、以下のようにまとめられる。

1. 高温領域で使用する耐熱デバイス

バンドギャップが大きいことは高温におけるキャリアの伝導帯への遷移確率が小さいことから、高温での動作を保証できるとみられる。高温でのキャリア移動度についてはWilliams等は500℃においても

100 cm²/V・sもあることを報告している。14)

後述するようにGeis等はタングステンの針を用いて点接触型のトランジスターを作製して、510℃で動作することを示した。15)このショットキー接触の整流性は700℃でも観察され、高温でもデバイスが利用できる可能性を示した。

II. 短波長光の発光素子(青色発光)

青色発光素子はSiCによって実用的なデバイスが実現されているが、効率が低く新しい材料の出現が期待されている。先述のようにカラーセンターによる発光はよく知られているが、その一つを利用してRand等はダイヤモンドの固体レーザの発振を報告している。16)カラーセンターを利用した発光素子は、発光効率の問題はあるものの、青色あるいは紫外光の発光素子として実現性がある。

III. 高発熱パワー素子

熱伝導が大きいことは作った素子の発熱量が大きくても放熱が容易であり、耐熱性が優れることと合わせて発熱密度の高い素子に対応できると考えられる。次項で述べるように放射線に対しても強いと考えられ、特殊環境用の素子として広い利用が期待できる。

IV. 耐放射線素子

ダイヤモンドはきわめて結合強度が大きいので、各種の放射線によって欠陥が形成されにくいと考えられる。Siデバイス、特にMOS(Metal Oxide Semiconductor) FET(Field Effect Transistor)はSiO₂の電子と正孔の移動度が大きく異なることから、電磁波で形成された電子・正孔のペアーのうち電子が優先的に移動して正孔が残ることによるチャージアップが問題となっている。γ線の場合は10⁶ doseが素子として問題を残さない限界とされている。ノンドープのダイヤモンドを絶縁層として使用すると、表1-2に示されているように電子と正孔の移動度に大きな差がなく、このような問題を起こさないと考えられる。

る。

1-1-3 ダイヤモンド半導体のこれまでの研究

本研究以前の、気相合成技術によるダイヤモンド半導体に対する取り組みを除く、この課題へのアプローチを概説すると以下のようになる。

① 単結晶ダイヤモンドの作製

超高圧によるダイヤモンド単結晶の合成は現在では工業的に行われている。触媒中に種結晶を置き、炭素源と種結晶の間に温度差を付ける方法である。圧力容器の中は炭素原料、触媒金属さらには圧力媒体等の粉末を原料としているもので占められており、粉末に吸着していた窒素が結晶成長中にダイヤモンドに入り込んでくる。ダイヤモンド中への窒素の混入を制限する方法はあるが費用を要するため、市販されている単結晶ダイヤモンドは黄色い。窒素以外にも触媒金属の混入があり、超高圧法は半導体品位のダイヤモンド結晶を作る技術としては不十分である。また、超高圧単結晶は10mm以下の大きさであり、一般の半導体単結晶のような円柱状のインゴットを作製することはできない。

② ドーピング

先にも述べたようにIIb型ダイヤモンドはp型半導体であり、Chrenkoが超高圧法によって作製した単結晶へのp型のドーパントとしてBを特定した。8)上述のように超高圧合成のダイヤモンドは窒素の混入を防ぐことがきわめて難しく、p型と言えども窒素の含まれていない天然のIIb型とは性質は若干異なると考えられる。n型については超高圧法で作製された報告例はないが、多くの実験が行われたものの成功していないと考えられている。

Vavilov等はイオン注入法でダイヤモンドを半導体化することを試みた。17)Bではp型、Sb、N、Ar等でn型が生成するとしている。しかもBとArを加速エネルギーを変えて注入し、縦型に接合を形成、非対称のI-V特性を報告している。彼らの一連の報告ではいずれのイオン注入でもきわめて高抵抗な層しか形成できず、1400℃までのアニールによっても

ほとんど低抵抗化することができていない。このことから、他の半導体材料では比較的容易にドーピングが可能なイオン注入法は、ダイヤモンドでは注入自体は行えても活性化ができないとみられ、実用的な使用は難しいと考えられている。

③ 金属の接触

以上のように n 型半導体の形成は単結晶作製中あるいはイオン注入によっても難しいとみられ、ショットキー接触によってデバイスを作製することが有力な候補となる。p 型ダイヤモンドに対してはほとんどの金属が $\phi_M < \phi_S$ の関係を満足するので、容易にショットキー接触を形成できると考えられる。むしろオーミック接触の方は通常金属では形成が難しいと考えられる。

Collins 等は Ti や Ta を用いオーミック接触の形成を報告している。18) この形成には加熱が必要とされており、界面で TiC 等の化合物を形成することによってオーミック接触が得られていると考えられる。

Collins 等は Au によってショットキー接触の形成が可能であることを示した。19) その C-V 特性を測定し、障壁高さは 1.3 ~ 1.7 eV、空乏層は 6 V の逆方向バイアスで 0.5 μm としている。

④ デバイス

Prins は天然の p 型単結晶 (IIb 型) ダイヤモンドにタングステン線をマスクとして C^+ イオンを注入し、図 1-2 に示すようなトランジスタを作製した。イオン注入した部分が n 型に変化するとして、npn トランジスタと成ったとしている。20) 確かに p と n と称する領域の間における I-V 特性は良好な整流性を示し、全体としてもトランジスタとして良好な特性を示した。しかし、 C^+ イオンの注入がどのような機構で n 型を形成するのかは明らかではないし、ホール効果などによる測定もされていない。実験の再現性についてもそれ以後他の研究者からの報告がなく疑わしいところがある。

ダイヤモンドのデバイスとしては Geis 等が 1987 年に初めて報告した。15) この報告では図 1-3 に示すようにタングステンの針を用いた点接触でショットキー接触を形成し、これによる電界効果型トランジスタ (FET)

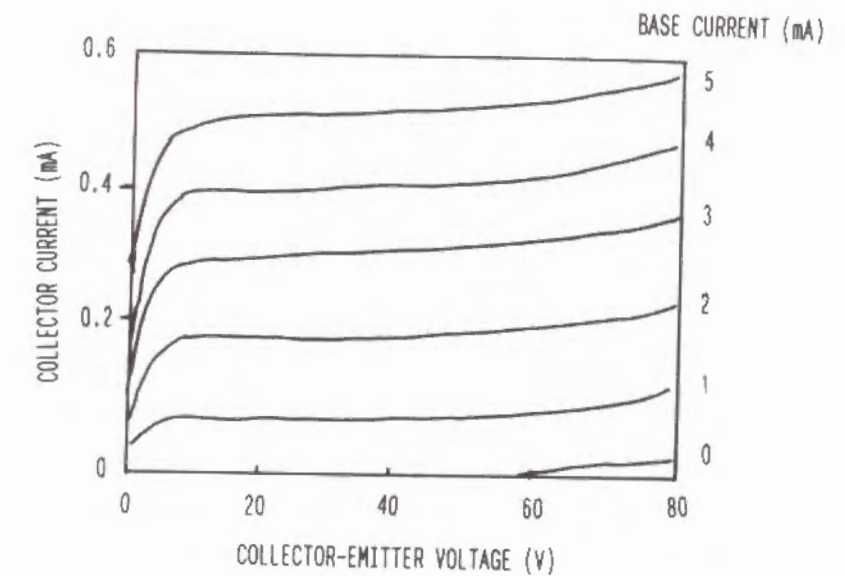
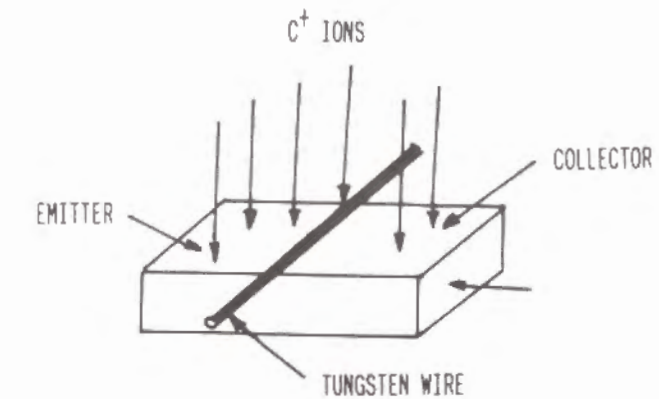


図 1-2 : Prins の報告したイオン注入による FET の構造と特性²⁰⁾

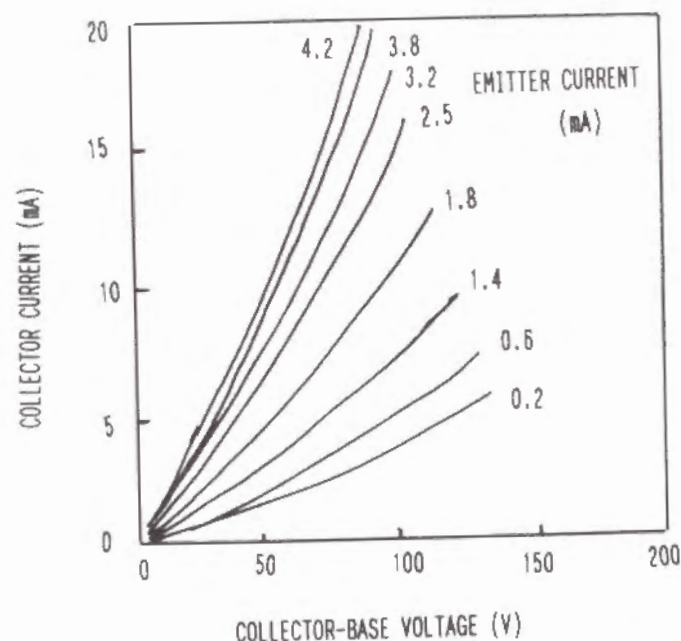
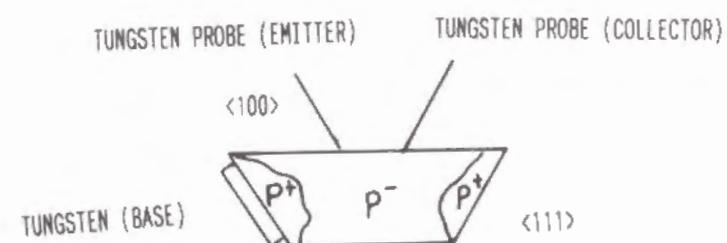


図 1 - 3 : G e i s 等が報告した点接触トランジスタの構造と特性¹⁵⁾

を作製している。この実験に使用された単結晶ダイヤモンドは人工合成で、局部的にボロンの濃度が異なっている。これは単結晶成長時に生成するセクターと呼ばれる一種のサブグレインで、たまたま p と p⁺ が隣合うという好運に恵まれて成功した実験である。しかし、この実験によってダイヤモンドでデバイスが作製できることが示され、510℃という高温でも動作したことから、前項でも述べた耐熱半導体素子としての実用化の可能性を示した特筆すべき報告であった。さらに、ショットキー特性は700℃でも観測されることも報告された。

G e i s 等は Permiabie Base Transistor (P B T) を作製し、その特性を報告した。21) このデバイスは天然の II b 型 (p 型) 単結晶をドライエッチングで 10 μm の櫛形に加工したもので、ゲート電圧によるドレイン電流の変化が見られた。

点接触による電流注入でダイヤモンドが発光することも古くから知られている。22) II b を用いた場合は青色の発光が報告されているところから、青色発光素子としての期待がある。

受動素子としても少数の検討例がある。サーミスタとして II b 型ダイヤモンドを使用した例がある。光による電気伝導についても既にいくつかの報告がある。この現象は光を吸収をすることが前提となっており、バンドギャップが 5.47 eV と大きいダイヤモンドはこのエネルギー以上の光や X 線等のディテクタとしてしか使用できないともみられる。しかし、ダイヤモンドの光吸収は不純物や欠陥によっても起こることが知られている。F a r r e は 1.7 eV から吸収端 (5.47 eV) までの光による光伝導を報告している。23) また、I b の結晶からは 4 eV の光伝導の下限が観察されており、これは窒素のドナーレベルが原因と考えられている。L e p e k 等は II b ダイヤモンドの光伝導を常温と液体窒素温度で測定し、常温では 1.4 eV の光から伝導が観察されるのに対して、液体窒素中では 5.4 eV 付近まではほとんど伝導が見られないことを報告している。24) このことはより高温側でエネルギーの低い光を感じることを示しており、さらに高温での測定が期待できる。

1 1-4 ダイヤモンドの気相合成技術

ダイヤモンドを気相から合成することは19世紀から試みられている。多くの試みはいわば「錬ダイヤモンド術」であるが、炭化水素ガス中の炭素を原料として利用するという考え方そのものは古くからある発想と言えるのかも知れない。1-1-1で述べたように超高压によるダイヤモンドの人工合成技術は1955年に実用化された。しかし、この頃にはすでに気相合成技術の開発が本格的に始められていたのである。1958年にはUnion Carbide社が初めての気相合成法の特許を出願している。25)同じ頃にソ連でも同様の特許出願が行われている。

Angus等は1960年代前半に1,000℃とした粉末状のダイヤモンドをメタンと水素の混合ガスにさらすことによって、CVD (Chemical Vapor Deposition) 反応でダイヤモンド粉末重量の増加を確認した。26)同じ頃ソ連では、Derjaguin等のグループが各種の方法での合成を検討していた。この中でもキセノンランプを加熱源として間欠的に加熱を行う方法が報告されている。27)この方法では加熱と加熱の間に低温とし、水素でグラファイト成分を除去するという考え方が示されている。単純な温度変化が平衡圧力を変化させることを利用したものであるが、この考え方が後に本格的な手法開発を生むこととなった。ここまでで研究されてきた手法ではダイヤモンドは1時間当たり100Å程度しか成長せず、基板材料としてはダイヤモンドを用いてしか形成できていない(実際にはダイヤモンド粒子を使用)ところから、実用的な手法とはいえない。

一方、1970年頃は現在行われている様々な気相合成手法の基本的な開発が完了した時期に当たり、各種の手法をダイヤモンドの合成に適用することが試みられた。特にイオンを使うことによって、極短時間の超高压状態を作れるのではという考え方が多くの研究者によって提案された。その第1号はAisenberg等で、スパッタリング型のイオン源を用いてカーボンを5kV程度の加速電圧で基板に当てて膜を形成した。28)この膜は硬く、透光性があり、電気絶縁性であったところから「ダイヤモンド状炭素膜 (Diamond Like Carbon: DLC)」と呼ばれることとなった。しかし、この膜の形成手法はこの方法のみに留まらずたくさんの手法で実現され、その性

質も次第に明らかになってきた。DLCはアモルファスであり、Siに対するアモルファスSiの関係のように考えられる物質であるが、製法によって特性が若干異なる。電子的な利用に関しては研究が少ない。バンドギャップは1.8eV程度である。不純物の混入によってグラファイト等の金属的な導電相が生成しやすく、ドーピングによって電気抵抗を低化させることに成功していない。また、約350℃以上ではグラファイトに変態してしまうこともあり、高温で半導体としては利用できない。

1976年ソ連のSpilzyn等はダイヤモンド以外の基板上にダイヤモンドの成長を初めて報告した。29)この報告では基本的にはグラファイトを原料とし水素をキャリアガスとする化学輸送法を用い、反応は電氣的な励起を加えることによって合成が可能になるとされている。SiやMo基板として1,000℃程度の温度でダイヤモンドの形成が可能と報告されているが、この論文には装置図が示されておらず追試を行うことが不可能であった。

1981年末に松本等が熱フィラメントCVD法を報告した。30)図1-4に示すようにタングステンフィラメントを2,000℃以上に加熱してこれを励起源とし、1%程度のメタンを含む水素ガスを原料としている。基板温度1,000℃でSi等の基板上にダイヤモンドの形成を確認した。

1983年には加茂等が、本研究でも使用したマイクロ波によるプラズマCVD法を報告した。31)この後多くの研究者が数多くの手法を提案してきた。これらをまとめると以下のように分類される。

- ① 熱フィラメントCVD
- ② プラズマCVD
- ③ プラズマジェット法
- ④ 火炎法

これらの中にいくつかのバリエーションがあり、複合した手法も開発されていて、細かく分類すれば25以上の手法が提案されている。

反応ガスはメタンと水素が主体であるが、炭素源としてはほとんどの炭化水素、アルコール、ケトン類や一酸化炭素、四塩化炭素等の炭素を含む化合物が適用できる。また、火炎法では大気中でも形成できることから、必ずし

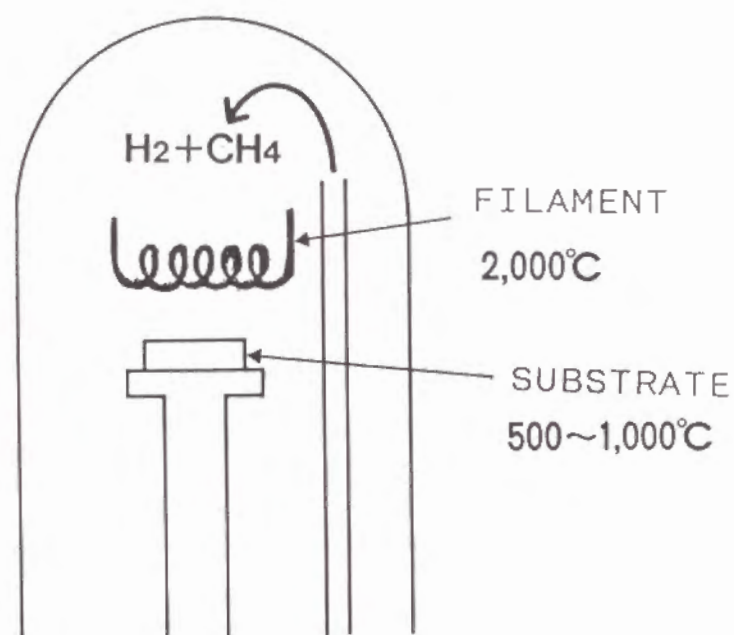


図 1 - 4 : 松本等が報告した熱フィラメント C V D 法の概念図⁵⁰⁾

も真空が必要ではない。

以上のように多くの手法や反応ガスの組合せがあるものの、ダイヤモンドの生成は以下のような条件で行われていると考えられる。

- I) 炭素と水素を含む原料ガス
- II) 基板温度以上の何らかの活性化を反応ガスに与える
- III) 基板温度 300 ~ 1,000 °C
- IV) ダイヤモンドをグラファイト化しない基板

合成速度の大きな手法も開発されてきた。D C プラズマ C V D 法、プラズマジェット法、火炎法では 100 μm / 時間以上の成膜速度が得られている。D C プラズマジェット法では 900 μm / 時間という高速成長も報告されており本格的な安価プロセスとなると期待されている。³²⁾ また、基板温度が 400 °C 以下でも形成できることが報告されている。

図 1 - 5 はマイクロ波プラズマ C V D 法で粒子状に形成したダイヤモンドの S E M (Scanning Electron Microscope) 写真である。これらの結晶は典型的な 6、8 面体構造を持っており、各々の面は (100) と (111) 面と考えられる。このような粒子の形態は天然ダイヤモンドに見られる 8 面体構造 ((111) 面のみにより囲まれる) とは異なり、超高压で作製されるダイヤモンドと同じ形態である。

図 1 - 6 は S i 基板上にマイクロ波プラズマ C V D 法で形成したダイヤモンド膜の表面 S E M 写真である。(形成方法は第 3 章に詳しく述べる。) ダイヤモンドは他の物質と比較して基板上での核発生密度が小さく、柱状晶に成長し、表面は粒子の集まりといった形態を示す。はっきりと現れている結晶面は (100) 面と (111) 面の 2 つの面である。

気相合成により得られるダイヤモンドは窒素を含まないために、基本的には II a 型とされている。しかし、少量の非ダイヤモンド成分が含まれており、ラマン分光法によりその評価が成されてきた。図 1 - 7 はマイクロ波プラズマ C V D で作製したダイヤモンド膜の典型的なラマン分光スペクトルである。1,332 cm^{-1} 付近に鋭いピークが観察されるが、これがダイヤモンドのラマンシフトである。グラファイトでは 1,360 および 1,580 cm^{-1} にピークがある。図 1 - 7 のように 1,500 cm^{-1} 付近にはブロードな

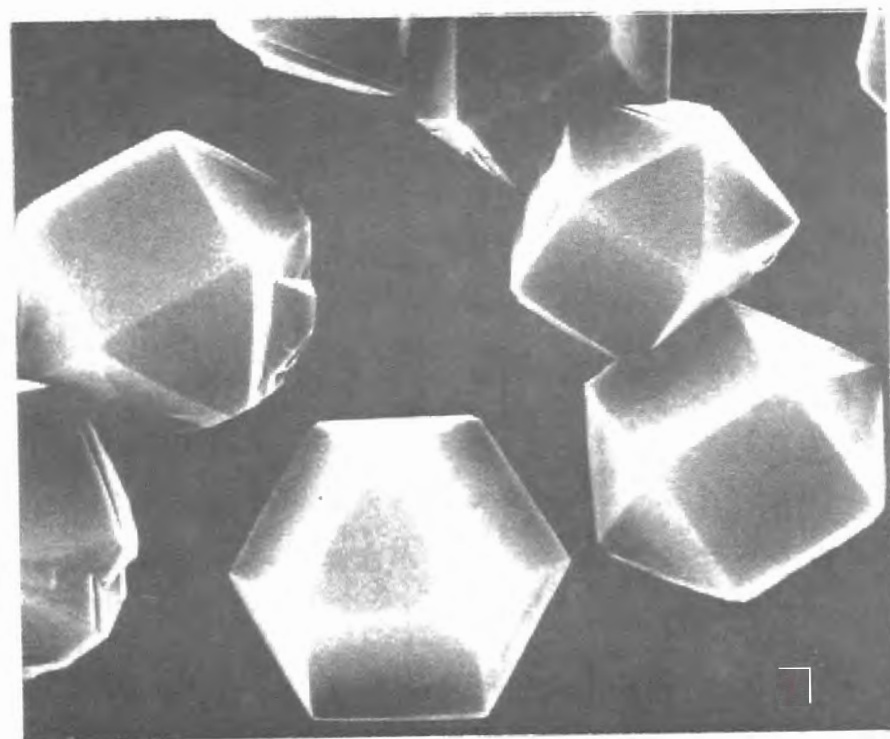


図 1 - 5 : S i 基板 上 に マイクロ波 プラズマ C V D 法 で 形 成 し た
ダイヤモンド 粒 子 の S E M 像

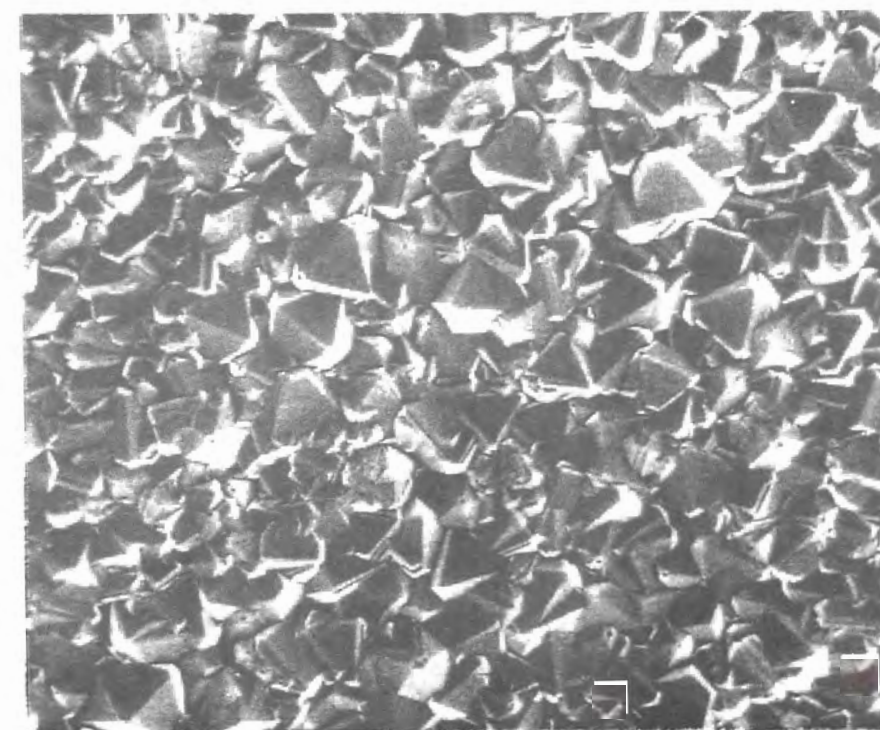


図 1 - 6 : S i 基板 上 に マイクロ波 プラズマ C V D 法 で 形 成 し た ダイヤモンド 膜
の S E M 像

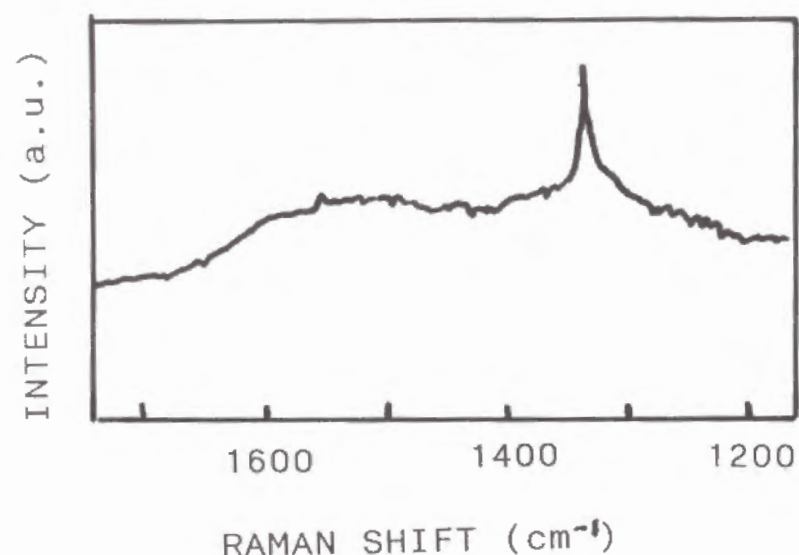


図 1 - 7 : マイクロ波プラズマ C V D 法で形成したダイヤモンド膜のラマン分光スペクトル

ピークが出現することもあるが、これは非晶質のカーボン相とされている。グラファイトや非晶質カーボンは光の透過特性がダイヤモンドと比べて劣るために、少なくとも表面にこれらの成分が存在すると、わずかな含有量でもこれらのピークが強調されて現れる。(相対的にはダイヤモンドのピークが小さくなる。)したがって、ラマン分光法で $1,332\text{ cm}^{-1}$ のピークを観察できるダイヤモンドは、ほとんどダイヤモンドと言ってよいものである。

気相合成ダイヤモンドは非ダイヤモンド成分の量によってその特性が大きく左右される。非ダイヤモンド成分の量は合成条件によるが、水素とメタンを原料ガスとした場合はメタンの含有量が少ない方が非ダイヤモンド成分が少ない良質なダイヤモンドとなる傾向が知られている。船本等はこのようなラマン分光スペクトルの変化がダイヤモンド膜の熱伝導度の変化とよい対応を示すことを報告しており、ラマン分光法による評価がダイヤモンド膜の物性と対応すると考えられる。(32)

このようにダイヤモンドは形成条件によって特性の異なる膜が得られるところから、気相からのダイヤモンド形成のメカニズムの解明を気相状態の評価と共に膜の評価を行うことによって進めることが行われている。気相状態

の評価としては以下のようなアプローチが行われてきた。

- ① プラズマ分光分析
- ② 反応ガスの熱力学的解析
- ③ Q - m a s s による反応ガス組成の分析
- ④ 赤外光透過分光法

図 1 - 8 はマイクロ波プラズマ C V D のプラズマ発光のスペクトルである。バルマー系列の原子状水素の発光が観察されるほか、 C_2 や CH のピークが見られる。 C_2 のピーク強度は成長速度に何等かの対応をしているとの報告が多い。筆者らは熱フィラメントにプラズマを付加した手法で、プラズマ分光による C_2 と CH のピーク比は膜質に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。(33)しかし、いずれの手法においても活性な水素の存在は不可欠で、反応種の形成、基板での反応、もしくは非ダイヤモンド相のエッチングのいずれかでダイヤモンドの形成に大きな役割を演じていると思われる。

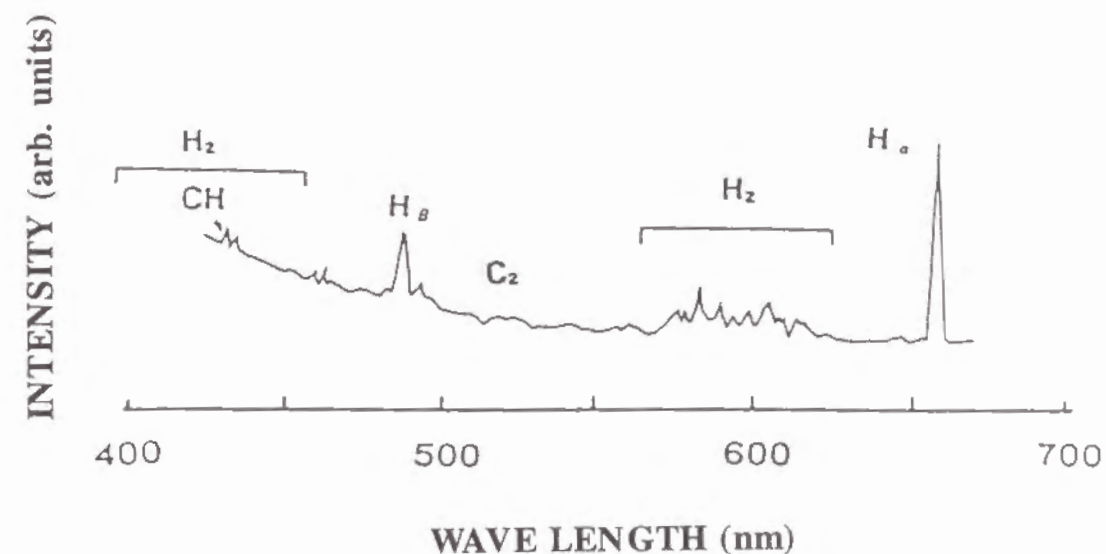


図 1 - 8 : マイクロ波プラズマ C V D 法のプラズマ分光スペクトル

1 2 本研究の目的

本研究は、以上のような半導体ダイヤモンド研究とは大きく異なる、新しい展開を画したものである。

従来の研究では、主として天然のダイヤモンド単結晶を用いてダイヤモンド半導体の研究が行われてきたが、サンプル（p型単結晶）自体の入手が困難な上に、不純物含有量の再現性がなく、研究対象としては不十分と考えられた。一方、超高压合成により作製されたBドーパの単結晶は、窒素や溶媒金属の混入が避けられず、半導体物性検討という観点では問題があった。これに対して、気相合成によりダイヤモンド基板上へエピタキシャル成長を行う方法では、少なくとも窒素や金属元素の含有を制御したダイヤモンド単結晶が作製できる。エピタキシャル成長によって作製した単結晶の特性を評価することは、天然や超高压合成の単結晶ダイヤモンドよりも高純度で作製の再現性があるダイヤモンドの特性を明らかにすることになると考えられる。さらに、気相合成によって作製された多結晶ダイヤモンドを用いた研究に比べ、結晶粒界の影響を基本的に考える必要がないことから、半導体材料としての評価が厳密にできると言える。

本研究では単結晶基板として超高压合成の単結晶を用いることとした。これは、天然ダイヤモンドに比べて特性が安定しているだけでなく、天然には希少である窒素の含有量が少ないダイヤモンドであるからである。この単結晶基板はSi等の半導体材料の研究に用いられている基板に比べると、不純物や欠陥がほとんど制御されていないとも言えるレベルである。しかし、現時点でのダイヤモンドの研究ではこのような材料の使用が、研究可能な最高レベルと言える。

エピタキシャル成長中の反応ガスに、各種の元素を不純物として混入させることによって、不純物をドーピングした半導体ダイヤモンドが作製できると考えられる。ダイヤモンドはイオン注入によるドーピングが困難であることから、この方法は半導体ダイヤモンドを作製する手法として有力であると考えた。n型半導体ダイヤモンドは報告されていないが、V族元素等をドーピングすることで形成を試みることも可能である。また、既に特性がある程度判明しているBドーパダイヤモンドを利用する場合にも、他の方法で得られ

るダイヤモンドに比べて安定した特性が得られると考えた。このことはBドーピングダイヤモンドの系統的な特性評価を可能とし、その半導体材料としての適用可能性を明確にできる。

半導体ダイヤモンドに対する金属の接触特性については、これまでの研究ではサンプル形状などの限定があって、平面型のデバイスを作製するのに十分な評価が行えていなかった。そこで金属薄膜を半導体ダイヤモンド上に形成して、その接触特性を評価することを目指した。オーミック接触は上述の半導体ダイヤモンドの特性評価自身にも必要な電極である。高温での各種の特性評価を可能とするには耐熱性のある電極の作製が必須である。n型半導体ダイヤモンドができない場合には、p型半導体と金属電極によって整流特性のあるショットキー接触を得、この接触特性を利用したデバイス作製が可能となると考えた。

以上のように要素技術の研究の上に立って、これらの技術を総合して平面型のダイヤモンドデバイスを作製することを最終的な目的とした。各要素技術を最適化することはできていても、それらの組み合わせであるデバイスを作製する段階で問題点がある場合には、それが明確になると考えた。本研究ではトランジスタと発光素子を開発の目標とした。

また、筆者は従来より気相合成ダイヤモンドの形成および利用に関する研究を行ってきており、気相合成技術を生かしたダイヤモンド利用の新たな形態としてこの研究を鋭意進めてきた。一方、エピタキシャル成長は気相合成の中でも単純化して成長の様子を観察できることから、エピタキシャル成長を研究することによって気相からのダイヤモンドの形成の原理を解明することにも寄与できると考えた。ダイヤモンドは炭素の一つの同素体であり、その他に性質の全く異なるグラファイト、カルビン等の同素体が複数あることから、物質合成の基礎的な研究対象としても興味ある課題である。

1-3 本論文の構成

本論文は、ダイヤモンド単結晶基板へ良質なエピタキシャル成長膜（以下「エピ膜」と略称する）を作製するための成長条件の検討、エピ膜への各種

元素のドーピングとBドーパのp型エピ膜特性の検討、Bドーパエピ膜への金属接触による整流特性を作製、およびこの整流性を利用したデバイスの作製から成っている。

第2章では、本研究のエピタキシャル成長の手法であるマイクロ波プラズマCVD法の装置および成長条件について述べる。さらに、本研究で使した様々な共通的な評価技術について、測定条件や測定機器について述べる。

第3章では、本研究のダイヤモンド膜成長装置の特性を明らかにするために、多結晶ダイヤモンド膜を作製して、表面モフォロジー、結晶構造、X線回折、ラマン分光法、カソードルミネッセンスによって評価を行った。

第4章では、エピタキシャル成長に及ぼす因子として基板面指数および反応ガス中のメタン濃度の影響について、表面モフォロジー、電子線回折、ラマン分光法、カソードルミネッセンスや2結晶法によるX線回折で検討した。

第5章では、エピタキシャル成長層へのドーピングについて検討した。各種の元素をドーピングし、表面モフォロジーと電子線回折で評価した。Bドーピングエピ膜については電気伝導度とホール効果を測定した。また、カソードルミネッセンスについても測定した。

第6章では、Bドーパエピタキシャル成長膜への金属接触特性について検討した。オーミック接触はTiで、ショットキー接触はAu、Mo、W、Alで検討した。これらのI-V特性を評価し、ショットキー接触の一部についてはC-V特性も評価した。

第7章では、第6章までに確立したBドーパエピ膜形成技術やショットキー接触を用いて、2種類のデバイスの製作を行った。Wのショットキー接触を用いて発光素子を作製し、Alのショットキー接触を利用したFETを作製した。これ等の発光特性とI-V特性を評価した。

第8章では、本研究の結論を示す。

参考文献

1) R. H. Wentorf, J. Phys. Chem., 75, 1833(1971).

- 2) R. W. Pryor, L. Wei, P. K. Kou, R. L. Thomas, T. Anthony and W. F. Banholzer, Proc. of 2nd Int. Conf. on New Diamond Sci. and Tech. (Washington DC), MRS, 868(1991).
- 3) G. S. Painter, D. E. Ellis and A. R. Lubinsky, Phys. Rev. B4, 3610(1971).
- 4) E. A. Konorova and S. A. Shevchenko, Fiz. Tekh. Poluprovodn., 1, 364(1967). (Sov. Phys. Semicond., 1, 299(1967))
- 5) K. J. Russel and W. J. Leivo, Phys. Rev., B6, 4588, (1972).
- 6) J. F. H. Custers, Physica(Utr), 18, 489(1952).
- 7) R. H. Wentorf and H. P. Bovenkeuk, J. Chem. Phys., 36, 1987(1962).
- 8) R. W. Chrenko, Phys. Rev., B7, 4560(1973).
- 9) C. D. Clark, E. W. J. Mitchell and B. J. Paterson, Properties of Diamond, edited by J. E. Field(Academic Press, London, 1979), p23.
- 10) G. Davies, Properties of Diamond, edited by J. E. Field(Academic Press, London, 1979), p165.
- 11) P. J. Dean, Phys. Rev., A 139, 588(1965).
- 12) E. O. Johnson, RCA Rev., 26, 163(1965).
- 13) R. W. Keyes, Proc. of IEEE, 60, 225(1972).
- 14) A. W. S. Williams, E. C. Lightowers and A. T. Collins, J. Phys. C: Solid State Phys., 3, 1727(1970).
- 15) M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy and W. T. Lindley, IEEE Electron Device Lett., EDL8, 341(1987).
- 16) S. C. Rand and L. G. DeShazer, Optics Lett., 10, 481(1985).
- 17) V. S. Vavilov, M. A. Guseva, T. A. Karatygia and E. A. Konorova, Soviet Phys. Semicond., 8, 471(1974).
- 18) A. T. Collins and E. C. Lightowers, Phys. Rev., 171, 843(1968).
- 19) E. C. Lightowers and A. T. Collins, J. Phys. D: Appl. Phys., 9, 951(1976).
- 20) J. F. Prins, Appl. Phys. Lett., 41, 950(1982).
- 21) M. W. Geis, N. N. Efremow and D. D. Rathman, J. Vac. Sci. Tech., A6, 1953(1988).

- 22) R. Wolf and J. Wood, Phys. Rev., 105, 921(1957).
- 23) R. G. Farrer, Solid State Comm., 7, 685(1969).
- 24) A. Lepek, A. Halperin and J. Levinson, Phys. Rev. B, 19, 2250(1979).
- 25) W. G. Eversol, U. S. Patent 3030187, 3030188(1958).
- 26) J. C. Angus, H. A. Will and W. S. Stanko, J. Appl. Phys., 39, 2915(1968).
- 27) B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov and A. V. Laverentyev, J. Cryst. Growth, 2, 380(1968).
- 28) S. Aisenberg and R. Chabot, J. Appl. Phys., 42, 2953(1971).
- 29) B. V. Derjaguin, B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, A. A. Klochkov, A. E. Grorodetsk and V. Smolyanov, Sov. Phys., 21, 676(1976).
- 30) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo and N. Setaka : Jpn. J. Appl. Phys., 42, L183(1982).
- 31) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka, J. Cryst. Growth, 62, 642(1983).
- 32) A. Ono, T. Baba, H. Funamoto & A. Nishikawa : Jpn. J. Appl. Phys., 46, L808(1986).
- 33) N. Fujimori, A. Ikegaya, T. Imai, K. Fukusima & N. Ota: Proceedings of the 1st Int. Symp. on Diamond Materials, (The Electrochemi. Soc. Inc, NJ, U. S. A., 1989) p465.

第 2 章 ダイヤモンド膜の気相合成と膜質の評価

2-1 基板および前処理

本研究に使用したダイヤモンド基板は、超高圧合成した単結晶ダイヤモンドである。単結晶ダイヤモンドは1, 500℃、5万気圧といった条件で、Ni等の金属系の触媒を用いた温度差法で種結晶から成長した。3～6カラット(1カラット=0.2g)程度の大きさの原石から本研究に使用した基板を、以下の工程で作製した。

ダイヤモンド単結晶はX線回折で結晶方位を確認して、所定の面に平行にダイヤモンドソーでスライスして0.4mm程度の厚さとする。これを研磨機で平坦な面に仕上げ、厚さを0.3mmとする。その後YAGレーザで2mm×1.5mmの形状に切断する。レーザ切断した部分は熱によってグラファイトに変質しているので、クロム酸混液で溶解除去した。この基板の外見は図2-1に示す。

エピタキシャル成長の前の洗浄としてはアセトンによる超音波洗浄、フッ硝酸(HF:HNO₃=1:3)洗浄、王水洗浄、純水洗浄の順で行うことを基本とした。

比較材料として多結晶ダイヤモンド膜の物性を第3章で検討するが、この膜はSiを基板として形成した。この時のSi基板は(100)面の単結晶基板で(0.2mm厚)、ノンドープで1,000Ω・cm以上の抵抗率であった。この基板を次項で述べる装置に入れるために、1cm角に切断して使用した。基板表面はSi基板としては通常に研磨が行われていたが、これを平均粒径2μmのダイヤモンド粉末をはけてこすって、表面への傷つけ処理とした。この後アセトンによる超音波洗浄、純水洗浄を行った。

2-2 エピタキシャル成長装置および条件

本研究のエピタキシャル成長はマイクロ波プラズマCVD法によって実施した。1-1-4に示したように様々なダイヤモンド形成手法があるが、不

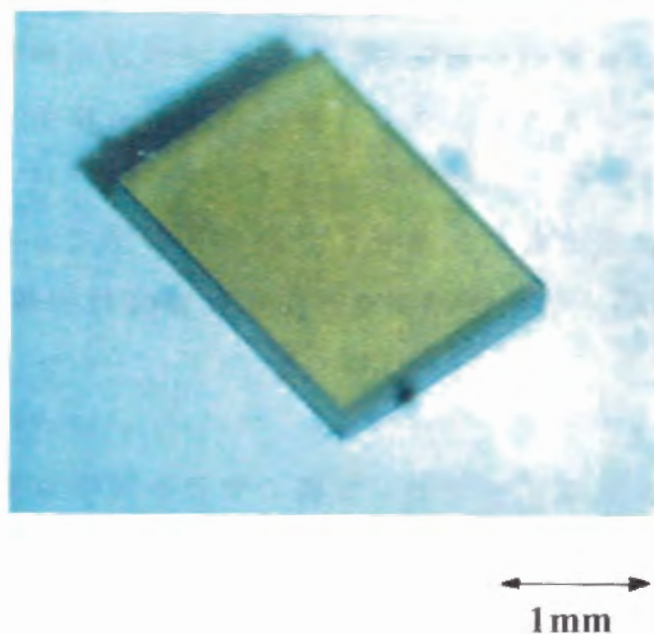


図 2 - 1 : 本研究に使用した単結晶ダイヤモンド基板の外見

純物の混入や反応ガス組成の制御能力から考えるとこの手法がエピタキシャル成長に最も適した手法であると考えられる。

図 2 - 2 はこの方法の模式図を示す。内径 4.1 mm の石英管を反応管として 2.45 GHz のマイクロ波でプラズマを発生させる。マイクロ波はマグネトロンで発振し、導波管を通して反応管へ導く。導波管の一部には反応管を通す穴の開いたキャビティを設置する。キャビティはマイクロ波の漏れを防ぐように縦に長い形状である。反応ガスは Mass Flow Controller (MFC) で所定の流量とした後、反応管へ導入する。ダイヤモンド成長中は排気はロータリーポンプで行ったが、基板を設置した後で一旦ターボポンプを用いて 10^{-3} Torr まで到達させた後、所定の圧力とした。

成長を始める手順は以下の通りである。まず、水素を導入して反応圧力である 40 Torr とし、マイクロ波を発生させる。チューナーによって反射波が最小になるように調節してプラズマを発生させる。プラズマの位置は反応管上方にある窓から観察でき、プランジャーによって基板ホルダーが覆われるようにその位置を調節する。基板温度は上方の窓から比色光温度計で測定し所定の温度となったことを確認して、メタンガスを所定の流量導入する。

比色温度計による基板温度の計測はプラズマ発光の影響で誤差を生じる。放射温度計と比較したところ実際の温度より高い値となるが、その誤差は 30 °C 以内と判明した。基板温度に影響を及ぼす要因は

- ① マイクロ波の出力
- ② 基板および基板ホルダーの材質、形状
- ③ 基板の位置
- ④ 反応圧力

等が挙げられる。本研究では基板ホルダーは石英（マイクロ波を透過する）とし、その上に Mo 板をダイヤモンドで被覆したものを置き、その上に目的の基板を置いた。ダイヤモンドや石英はマイクロ波に透明であり、この Mo 板が加熱されて間接的に基板が加熱される。基板の位置は導波管の中心から 1.8 mm 下に統一し、出力の微調整で基板温度を制御した。

主な成長条件は以下の通りである。

- ① 反応ガス : メタンおよび水素

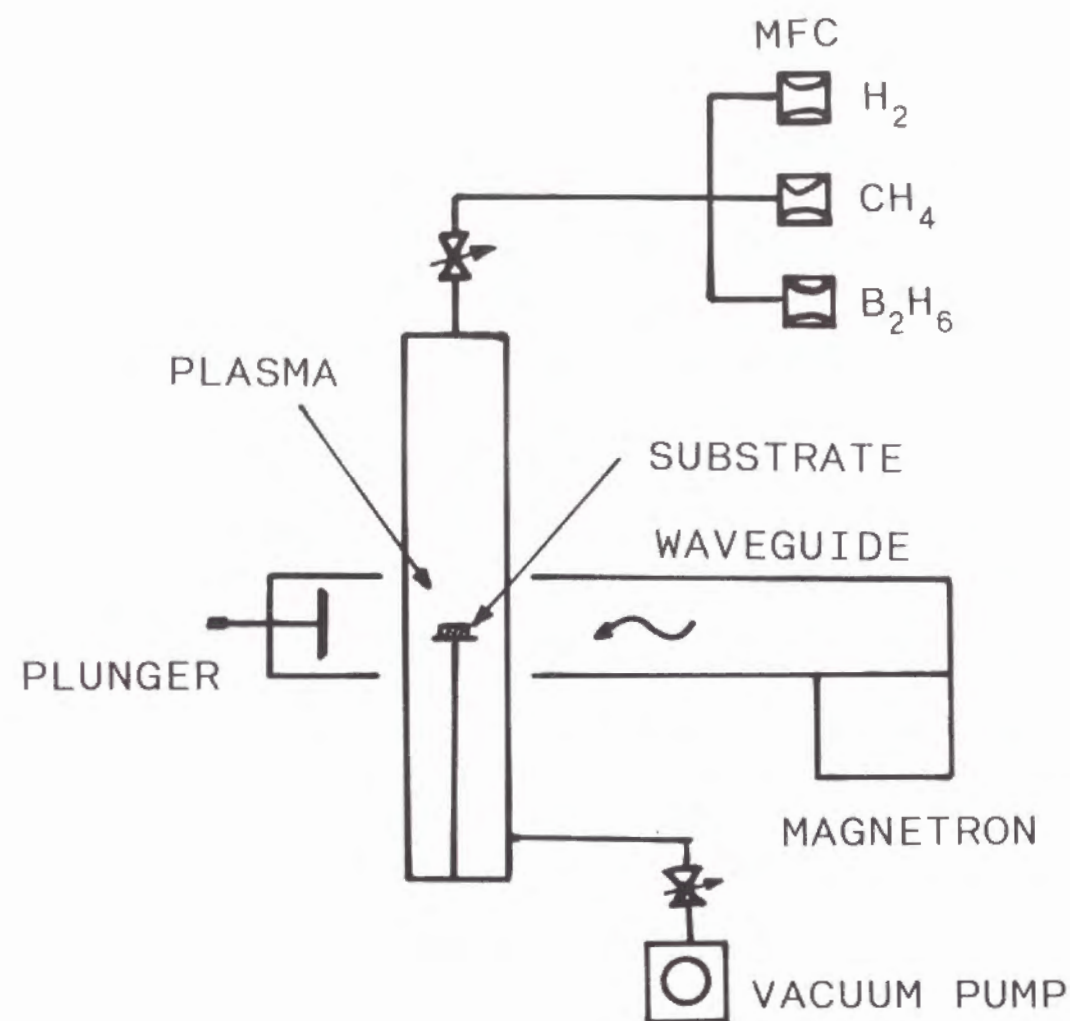


図 2 - 2 : マイクロ波プラズマ C V D 装置の概念図

ガス純度 メタン 99.9999%

水素 99.99999%

流量は水素を 100 s c c m 導入し、所定のメタン濃度と成るように設定した。

② 反応圧力 : 40 T o r r

③ マイクロ波出力 : 300 ないし 400 W

④ 基板温度 : 830 ないし 900 °C

⑤ ドーピングガス : 水素ガスで希釈して導入。

B₂H₆、P H₃、H₂S、H₂S e、A s H₃、C l₂

B₂H₆は設定濃度に応じて 20、100、

1、000、5、0000 p p m に希釈したガスを使用。他のドーピングガスは 1、000 p p m に希釈したガスを使用。

2 - 3 評価方法

表面観察には光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いた。S E M 観察は金等を蒸着せずに実施した。一般にはダイヤモンドは絶縁体であり、チャージにより S E M 観察は難しいと考えられるが、成長したままのダイヤモンド膜表面では若干の導電性があり、充分観察できる。これに対して基板を観察する場合には金の蒸着が必要である。

結晶状態の観察には反射電子線回折および X 線回折を用いた。反射電子線回折では電子の加速エネルギーを 40 k e V とした。X 線回折では C u の K α 線を使用した。

不純物の分析には S I M S (2 次イオン質量分析法) を用いた。エッチング用のイオンは A r で、加速エネルギーは 10 k e V であった。ダイヤモンド中の不純物量を定量化するために、イオン注入法によって前述の基板に目的の元素を加速電圧 200 k V で注入し標準サンプルとした。

ダイヤモンド中の非ダイヤモンド相の評価にはラマン分光法を使用した。ここでは A r レーザの 514.5 n m 光を励起源とした。分光器の分解能は 2.5 c m⁻¹ であった。

カソードルミネッセンスの測定はSEM装置を使用して行った。測定時の電子の加速電圧は15 kVとした。その電子の進入深さは2 μ m以下と推定され、エピ膜の厚さを3 μ m以上とし基板の影響のない測定を行った。電子線のスキャン範囲は380 μ m x 230 μ mであった。

エピ膜の厚さは2種類の方法で測定した。一つはSIMSによってBドーピングエピ膜のB濃度分布を測定した。もう一つはMoの蒸着膜を使って基板の一部をマスクし、エピ膜を形成した後そのマスクを除去して段差計で測定したものである。両者には差異はほとんどなく、簡便な後者を厚さの計測方法とした。

電気的特性の評価にはオーミック電極を作製する必要があるが、第6章で述べるようにTiが良好な特性を示す。この電極の作製には電子ビーム(EB)蒸着法を用いた。真空槽は 5×10^{-7} Torrまで排気し、450 $^{\circ}$ Cに加熱した試料に形成速度5 $\text{\AA}/\text{sec}$ で蒸着した。ボンディングを行う場合には金を最上層とする必要があるが、この場合には積層構造とし、Au/Mo/Tiとした。AuとTiは400 $^{\circ}$ C付近で合金となり抵抗値が大きく変化するため、Moを拡散のバリヤ層として設置した。これによって600 $^{\circ}$ Cまでの測定に問題は発生しなかった。

導電率(抵抗率)の計測は2端子法で行った。ホール効果の測定はvan der Pauw法によって行った。図2-3は測定に用いた電極の形成状況を示す。いずれの測定も高温では真空雰囲気を用いた。

I-V特性はパラメーターアナライザー(HP4145A)、C-V特性はLCRメーター(HP4274A, HP4275A)を用いて測定した。

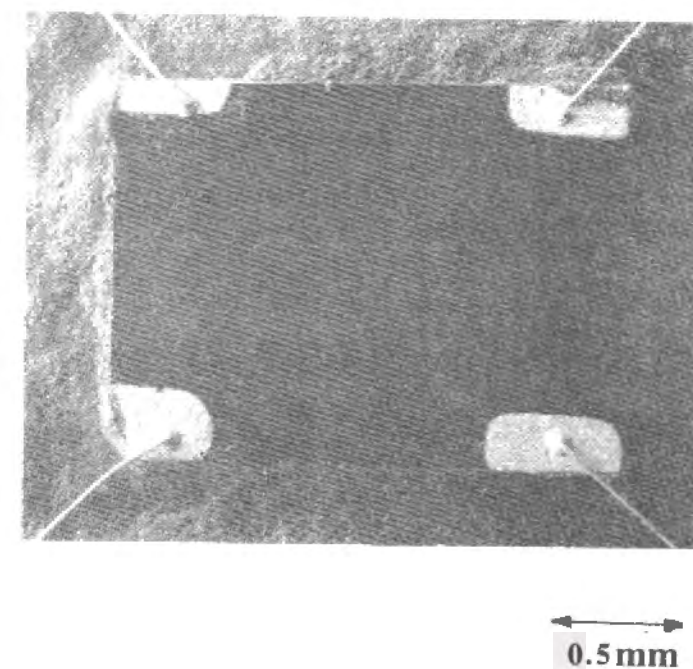


図2-3：ホール効果測定用に形成した電極の形成状態

第3章 気相合成ダイヤモンド膜の特性

本研究は、単結晶基板上に成長させたエピタキシャルダイヤモンドの特性について様々な角度から検討を行ったものであるが、まず比較対象として多結晶ダイヤモンド膜の特性についてまとめて述べる。気相合成法によって作製された多結晶ダイヤモンド膜の特性に関しては多くの研究報告がある。前章で述べたように本研究のダイヤモンドの成長はマイクロ波プラズマCVDを用いたが、手法や装置が異なるとダイヤモンド膜の特性が異なることも指摘されており、本研究の装置特性を明らかにすることも本章の目的である。

メタン濃度を1から8%に変化させ、Si基板上に多結晶ダイヤモンド膜を形成し、SEM観察、ラマン分光法、X線回折、カソードルミネッセンスによって評価した。これまで多くの研究で指摘されてきたように表面モフォロジーや結晶性がメタン濃度の増加によって変化していく。ラマン分光法での評価結果は従来の報告と傾向は一致しているが、本研究の膜の方が高メタン濃度でも良質であることが判明した。X線回折からは配向性が(111)面から(100)面へ変化していくことが確認された。一方、カソードルミネッセンスにより測定したメタン濃度4%で作製した膜のバンドAのピーク位置は2.6 eV付近で、従来の報告で示されているピーク位置である2.8 eVや2.4 eVとは異なっていた。

3-1 結晶組織観察およびX線回折

多結晶ダイヤモンド膜の作製は、マイクロ波パワー300 Wで、100 sccmの水素に対してメタンを1、2、4、6および8 sccm流して行った。これはメタン濃度が1、2、4、6、8%に相当する。Si基板上に4時間形成した多結晶ダイヤモンド膜の表面SEM像を図3-1に示す。このとき基板温度は約850℃であった。(厳密にはメタン濃度によりプラズマの発光状態が異なり、若干の温度差がある。)メタン濃度1%では正三角形と正方形の結晶面が混在する。これらの結晶面は人工ダイヤモンドの結晶面と合致しており、(111)面と(100)面と考えられる。2、4%では四角形をした(100)面が多く現れる。6、8%ではいわゆるボール状

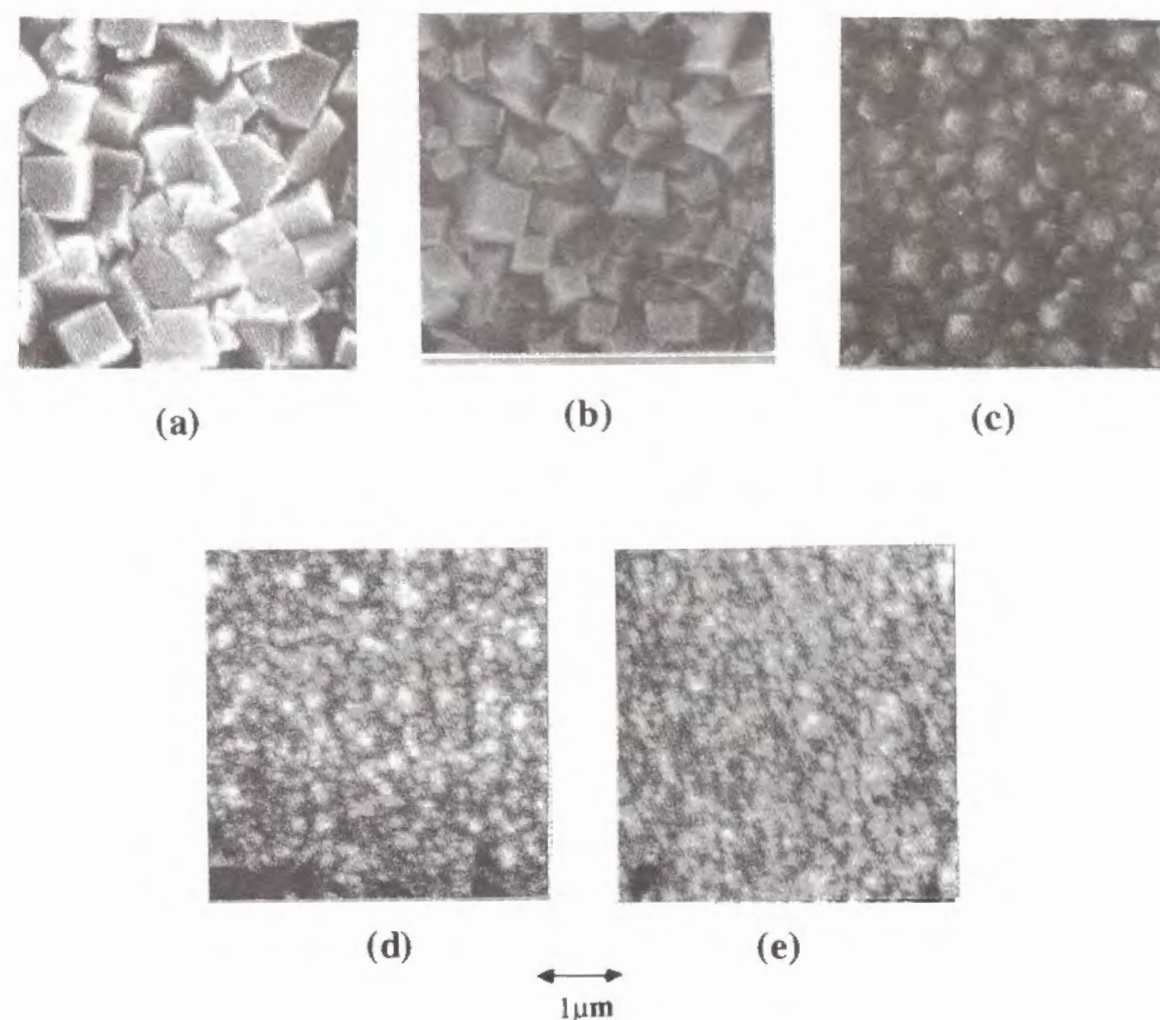


図3-1：マイクロ波パワー300 W、メタン濃度1～8%で作製した多結晶ダイヤモンド膜の表面SEM像
メタン濃度：(a) 1%、(b) 2%、(c) 4%、(d) 6%、(e) 8%

と称される大きなうねりを持つ表面となる。この膜では微細な結晶が観察され、「マイクロ結晶」とも称されている。

図3-2はメタン濃度1%で50 μ mの厚さまで形成した膜を破断して、その破断面をSEMによって観察したものである。このように柱状晶の組織が観察される。ダイヤモンドはほとんどの基板面上での核発生密度が、気相合成物質の中ではもっとも小さい物質とされており（Si基板上では $10^5/\text{cm}^2$ 程度）、ダイヤモンド粒子で基板をこする「傷つけ処理」が核発生密度を向上させる方法として知られている。この時にダイヤモンド粒子の一部が欠け落ちて基板面に突き刺さることによって核となる。しかし、このような傷つけ処理を全くしない場合でもダイヤモンドの形成はみられるところから、ダイヤモンドが核発生の起点として必須の条件ではない。最初に発生する核の中から成長するものが選択され次第に大きな結晶となっていくことから、図3-2のような組織が形成される。一般には低メタン濃度では核発生密度が小さく、高メタン濃度では大きい。成長中のダイヤモンド上に新しい方位の異なる核が発生することが少なく、このような柱状晶が形成される。

図3-3はメタン濃度1%で形成した膜の透過電子顕微鏡像である。このように結晶中に欠陥のない明部と、転位等の欠陥がたくさん存在する暗部とが観察される。さらに明るく見える結晶の周辺にも欠陥が集中する部分が観察される。欠陥としては転位や積層欠陥とが混在しているとされている。

マイクロ波パワー300Wでメタン濃度1~8%で作製した多結晶ダイヤモンド膜のX線回折結果を図3-4に示す。比較のためにダイヤモンド粉末のX線回折を図3-5に示す。多結晶ダイヤモンド膜ではメタン濃度が低い場合には(111)の強度が強く現れる。メタン濃度2%で一旦(400)面の強度が最も大きくなり、それよりメタン濃度が高い領域では(220)面の強度が大きくなる。したがって、基本的には(111)配向から

(100)配向、そして(110)配向へと変化していると考えられる。このような変化は、図3-1に示した表面モフォロジーの変化とは一致している。(110)面は成長過程では現れないので、観察は不可能である。)

マイクロ波パワー400Wでメタン濃度1および6%で作製した多結晶膜

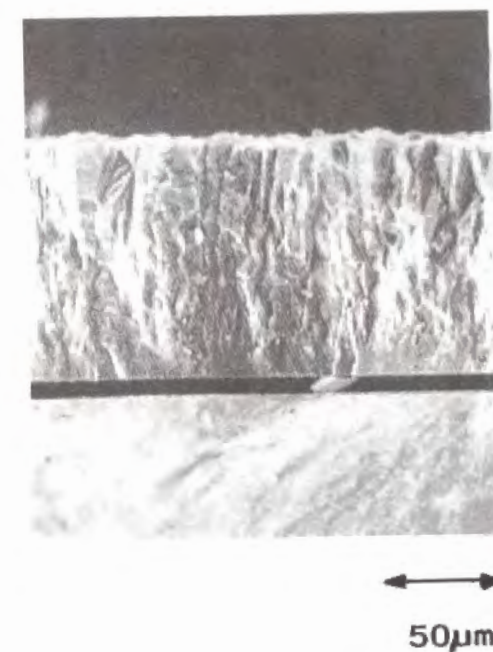
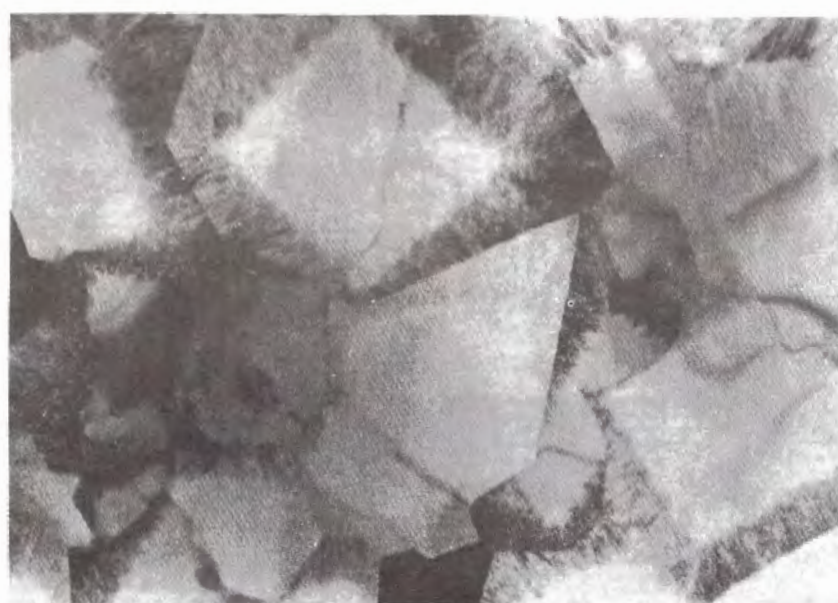


図3-2：メタン濃度1%で作製した多結晶ダイヤモンド膜の破断面SEM像



2 μ m



1 μ m

図 3 - 3 : メタン濃度 1 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜の T E M 像

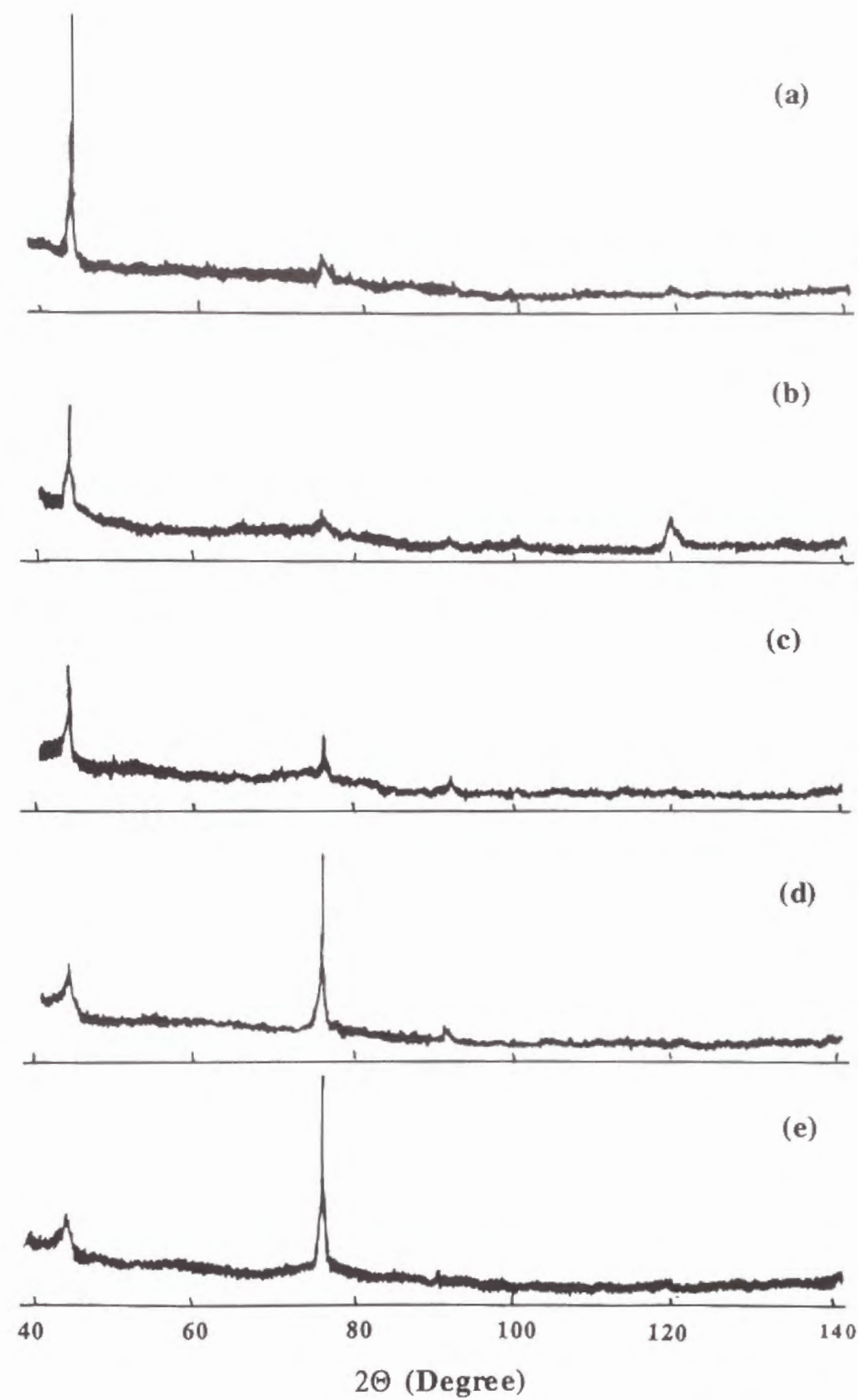


図 3 - 4 : マイクロ波パワー 3 0 0 W、メタン濃度 1 ~ 8 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜の X 線回折パターン
メタン濃度 : (a) 1 %、(b) 2 %、(c) 4 %、(d) 6 %、(e) 8 %

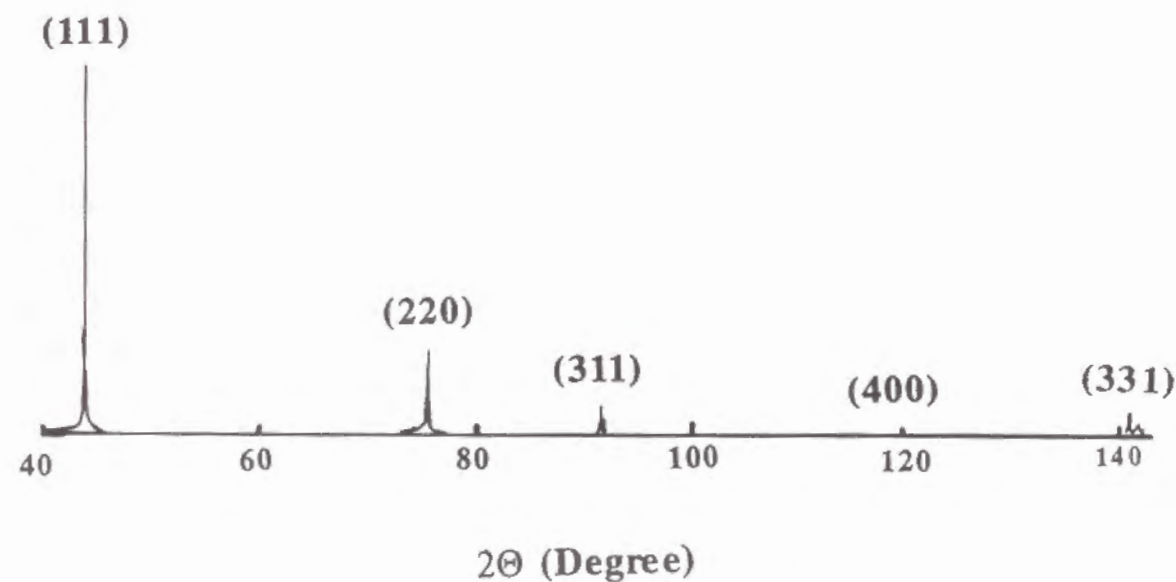


図 3 - 5 : ダイヤモンド粉末の X 線回折パターン

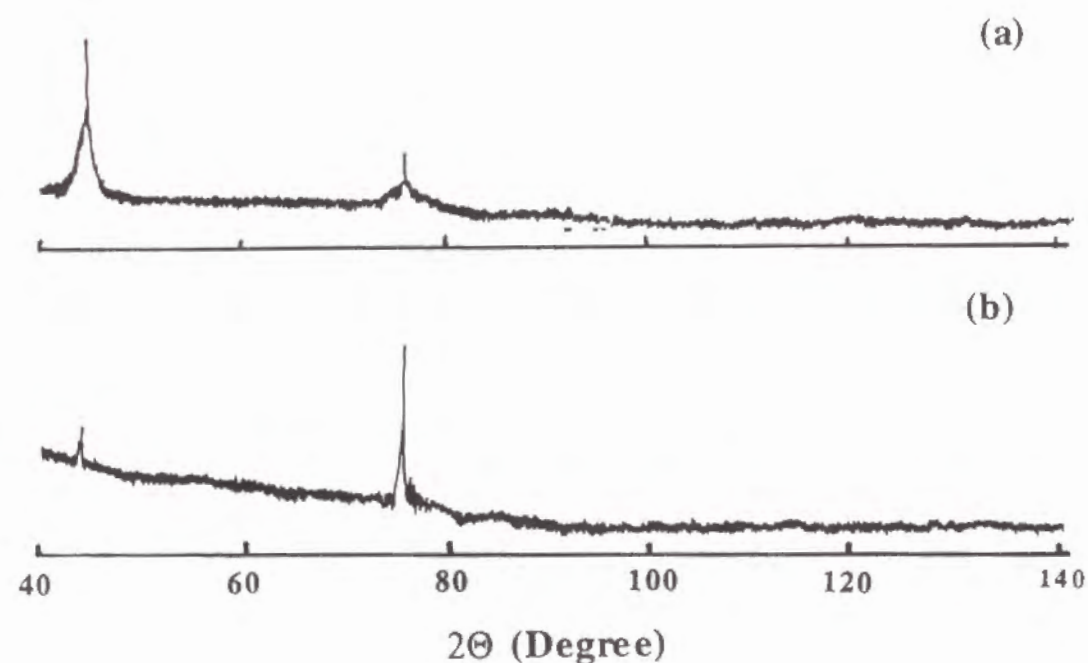


図 3 - 6 : マイクロ波パワー 400 W、メタン濃度 1 および 6 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜の X 線回折パターン
メタン濃度 : (a) 1 %、(b) 6 %

は、図 3 - 6 に示すような X 線回折パターンであった。基本的には図 3 - 4 と同じであるが、1 % では (1 1 1) 面、6 % では (2 2 0) 面の回折強度は、300 W のそれに比べて低下している。

K o b a s h i 等はマイクロ波プラズマ C V D により形成された多結晶ダイヤモンド膜のメタン濃度依存性を報告している。1) 形成温度 800 °C においては、メタン濃度 0.4 % 以下では (1 1 1) 配向、0.5 ~ 1.2 % では (1 0 0) 配向、1.6 % 以上では微細な粒子の集合体になるとしている。図 3 - 1 から明らかなように本研究の装置で作製したダイヤモンド膜は 4 % においても結晶形がはっきりと観察され、6 % から微細な結晶となる。K o b a s h i 等の報告と本研究の膜とは差異があるが、このような差異は基板温度が大きく異なる場合に現れることは知られている。しかし、K o b a s h i 等の報告では本研究の基板温度とは 30 ~ 50 °C 程度しか差が無いところから、この差異を説明できない。反応ガス中の窒素の含有が膜質へ与える影響が大きいことも知られている。K o b a s h i 等の報告で利用した装置の空気のリークについては明らかではないが、このような傾向から本研究の装置に比べてリークの大きい状態で実験が行われていると考えることができる。いずれにせよ本研究の装置は良質なダイヤモンド膜の形成が可能であると確認された。

3 - 2 光学的特性

3 - 2 - 1 ラマン分光法による評価

前項で検討したダイヤモンド膜質評価のためにラマン分光スペクトルを比較する。図 3 - 7 にその測定結果を示す。低メタン濃度では 1,332 cm^{-1} のラマンシフトに鋭いピークが見られるが、これがダイヤモンドのラマンシフトである。このピークはメタン濃度の増加によって強度が低下している。また、1,500 cm^{-1} 付近にブロードなピークがあるが、このピークはアモルファス相に起因するものとされている。このピークはメタン濃度 2 % から増加し、6 % ではダイヤモンドのピークを上回る程大きくなっている。8 % では全体にラマン光強度は低下しているが、外見が黒色の膜となり、透光性が低下したためと考えられる。

前項で比較した K o b a s h i 等の報告とは、モフォロジー等の比較と同

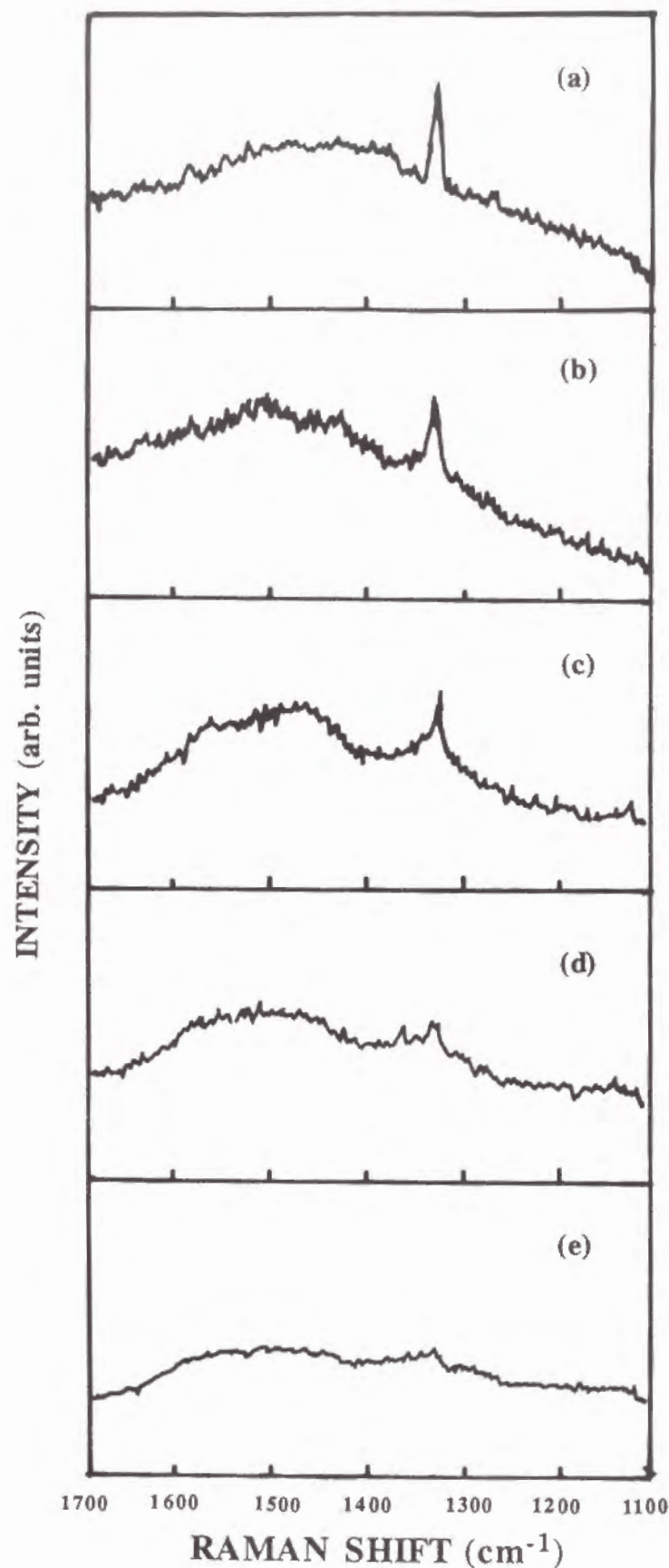


図 3-7 : マイクロ波パワー 300 W、メタン濃度 1~8 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜のラマン分光スペクトル
メタン濃度 : (a) 1 %、(b) 2 %、(c) 4 %、(d) 6 %、(e) 8 %

様に本研究の膜が高メタン濃度でも良質であることが明らかである。

K o b a s h i 等の報告ではメタン濃度 1.6 % でも図 3-7 のメタン濃度 4 % と同程度のラマンスペクトルである。これはプラズマと基板の相対的な位置関係や装置のリーク状態によって左右されるが、本研究の装置では高メタン濃度でも良質のダイヤモンドを形成できることがラマン分光法でも確認できた。

3-2-2 カソードルミネッセンスによる評価

ダイヤモンドのカソードルミネッセンスは広い波長域で観察される。多くのルミネッセンスは窒素の関与した発光であるが、本研究では可視光域の発光でその起源が特定されていない、'バンド A' のスペクトルを測定した。

図 3-8 はメタン濃度 1~8 %、形成時間 8 時間で作製した多結晶ダイヤモンド膜のカソードルミネッセンスである。2-3 にも述べたように 15 kV の電子線での評価に十分な膜厚 (2 μ m) は確保されている。発光強度はメタン濃度の増加と共に減少傾向である。メタン濃度 6 % と 8 % ではほとんどルミネッセンスは観測されなかった。各々のピークの位置は 2.5~2.6 eV であるが、ブロードなピークであるためはっきりとしたピーク位置を定められない。メタン濃度 1 % では 2.8 eV にわずかに肩を持っているように観察される。

ダイヤモンドの可視光域におけるブロードなカソードルミネッセンスを D e a n が報告しており、このピークを 'バンド A' と名付けている。2) バンド A はダイヤモンドの種類によってそのピーク位置が変化し、II b では 2.8 eV 付近、I a では 3.1 eV 付近、人工合成の I b では 2.4 eV 付近が頂点となるとしている。

図 3-9、10 は II a および本実験に使用した超高圧合成の単結晶基板のカソードルミネッセンスである。バンド A のピーク位置はそれぞれ 2.8 eV および 2.4 eV である。

以上の報告を総合すると II a のバンド A のピーク位置は、D e a n の報告以外で 3.1 eV をピークとするバンド A は観察されておらず、2.8 eV であると考えられる。本研究の測定装置及び条件でも、低メタン濃度の膜が

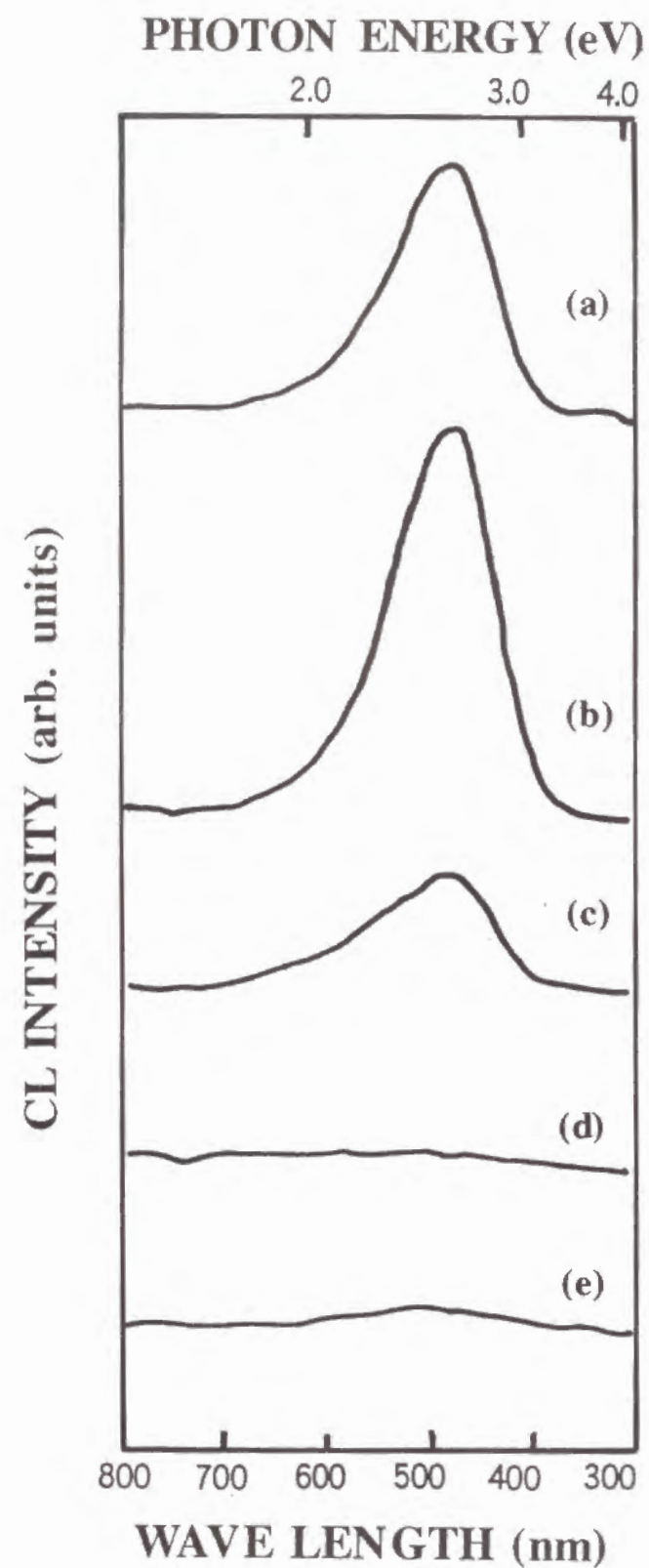


図 3 - 8 : マイクロ波パワー 3 0 0 W、メタン濃度 1 ~ 8 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜のカソードルミネッセンススペクトル
メタン濃度 : (a) 1 %、(b) 2 %、(c) 4 %、(d) 6 %、(e) 8 %

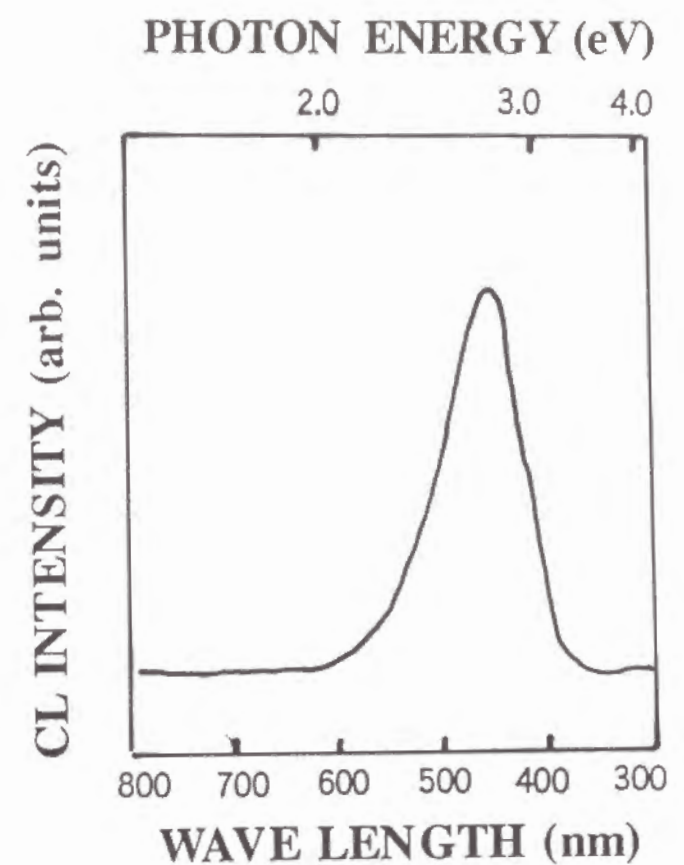


図 3 - 9 : II a ダイヤモンドのカソードルミネッセンススペクトル

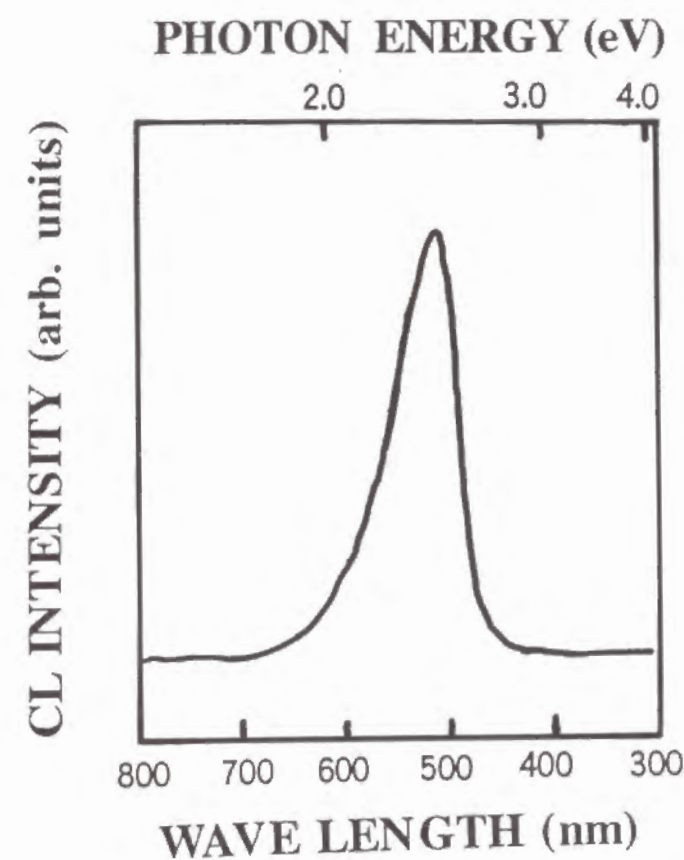


図 3 - 1 0 : 本研究に試用した単結晶ダイヤモンド (I b 型) 基板のカソードルミネッセンススペクトル

示したように気相合成ダイヤモンドのバンドAはⅡaダイヤモンドのバンドAと同じ2.8 eVの発光であると考えられる。しかし、高メタン濃度の膜ではこれとは異なったピーク位置であることが示唆された。

気相合成ダイヤモンド粒子（双晶を含む単結晶）のカソードルミネッセンスはCollins等によって詳しく検討されている。3)メタン濃度0.3%の反応ガスから生成した粒子はバンドギャップ(5.47 eV)より0.141 eV小さいエネルギーの強い発光を示す。これは励起子を媒介とするバンド端発光で、天然ダイヤモンドではⅡa型でその発光が確認されている。その粒子からのバンドAは2.8 eV付近にピークを持ち、0.5 eV程度の半値幅を有するきわめてブロードなスペクトルであった。可視光域ではそれ以外に2.985 eVに鋭いピークを持っており、N3センター（窒素原子3つで構成される欠陥に起因するとされている。）と考えられている。

Kawarada等はメタン濃度0.3や0.5%で作製したダイヤモンド膜のカソードルミネッセンスが2.8 eVを頂点とする発光であることを報告した。4)サンプルによっては2.45 eVにもピークが観察されることも述べている。さらに、Kawarada等はCO(5%) - H₂の反応ガスから形成したダイヤモンド膜（または粒子）では2.9 eVを主ピークとし、2.3 eVを副ピークとするカソードルミネッセンスが得られ、Ⅱaダイヤモンドと同じであると報告している。5)2.9 eVの主ピークの半値幅は約0.37 eVとCollinsの報告より小さかった。また、これ等の報告ではN3センターに相当する鋭いピークは観察されていない。

Kamo等はマイクロ波プラズマCVDでメタン濃度0.3から3%に変化させた反応ガスから作製した多結晶ダイヤモンド膜のカソードルミネッセンスを測定し、主なピークは2.8 eVにありメタン濃度の増加によってルミネッセンス強度は減少していくことを報告している。6)メタン濃度0.3%では典型的なバンドAを示すものの、1.5%ではスペクトルはかなり広くなり、3%に至っては2.8 eV付近が頂点とは言えないほどの広く強度の低いスペクトルとなる。

図3-11、12はメタン濃度1および4%で作製したダイヤモンド膜のカソードルミネッセンスの電流値依存性を示す。メタン濃度1%では、電流密度が小さいときには2.6 eV付近を頂点とするブロードなピークであるが、電流密度を増加させると2.8 eVを頂点とするピークであることが明らかとなる。このように本研究のカソードルミネッセンス計測は他の報告と本質的に差異はないとみられる。一方、メタン濃度4%で作製したダイヤモンド膜では電流密度の増加によってもピーク位置は変化していない。2.8 eVとは明らかに異なったピークを持つところから、高メタン濃度ではカラーセンターの構造は異なっていると考えられる。

Deanは人工合成のⅡb型ダイヤモンドのカソードルミネッセンスが、電流値を20倍とすると、2.8 eVのピーク強度は2.4 eVのピークの強度より大きく増加することを報告している。

Kawarada等はCVDダイヤモンド膜や粒子のカソードルミネッセンスの測定温度依存性や電流値依存性を報告している。4)CO(5%) - H₂から作製したノンドープダイヤモンド膜で、低電流密度(0.2 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$)ではブロードなピーク(2.8 eVがピーク)が高電流密度(20 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$)でははっきりと2.8 eVにピークを持つ。一方、Bドープ膜では低電流密度で2.4 eVを頂点とするブロードな発光であるが、高電流密度では2.8 eVのピークも現れて2ピークの発光となる。

メタン濃度1%の膜の電流密度依存性からは上記の2つの報告と一致した傾向が現れている。しかし、メタン濃度4%の膜で観察された2.6 eVのピークはこれまでの報告にはないピークである。高メタン濃度の膜のカソードルミネッセンスはKamo等の報告のようにきわめてブロードで、ピーク位置が特定できない報告しかない。膜質がきわめて悪いために膜の透光性が低く、カソードルミネッセンス発光強度が低くなっているとみられる。本研究の多結晶膜は3-2-1の結果からも明らかなように、グラファイトや非晶質相の含有量が少ない良質の膜であるところから、カソードルミネッセンス強度も高く測定できたとみられる。したがって、2.6 eVのピーク位置は高メタン濃度で作製したダイヤモンド膜に特有な‘バンドA’と考えられる。

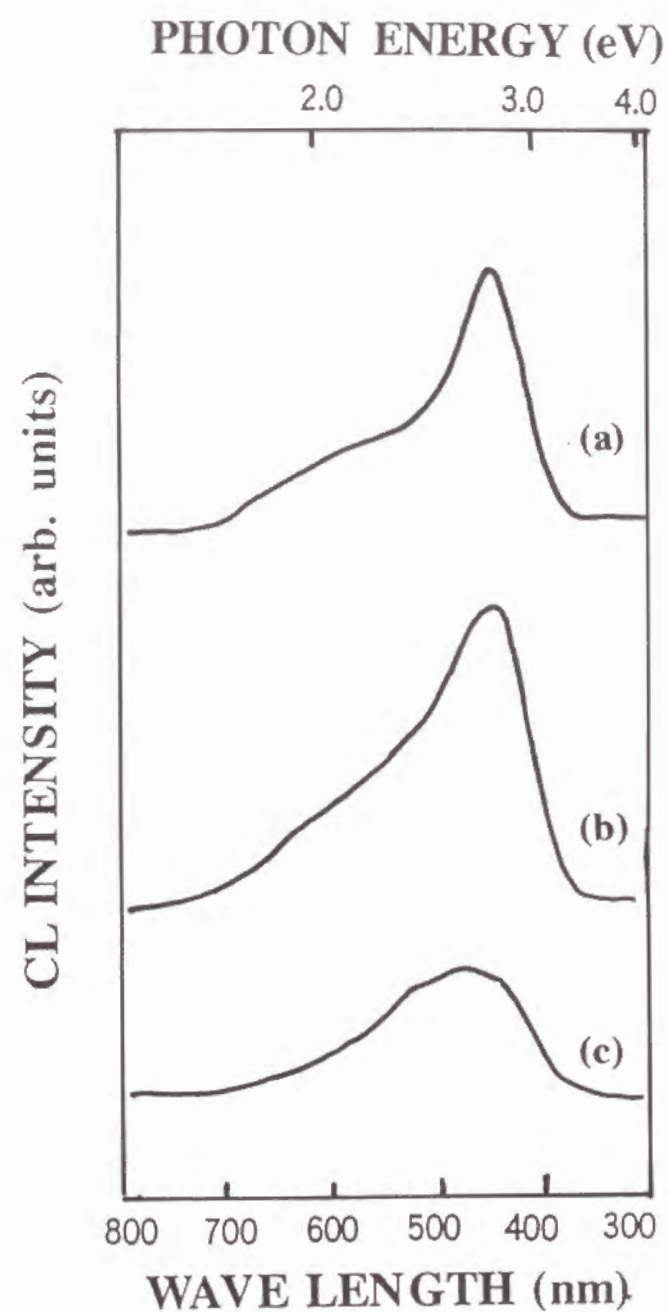


図 3 - 1 1 : メタン濃度 1 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜のカソード
ルミネッセンスの電流密度依存性
電流密度 : (a) $2 \text{ mA} / \text{mm}^2$ 、(b) $0.2 \text{ mA} / \text{mm}^2$ 、
(c) $0.02 \text{ mA} / \text{mm}^2$

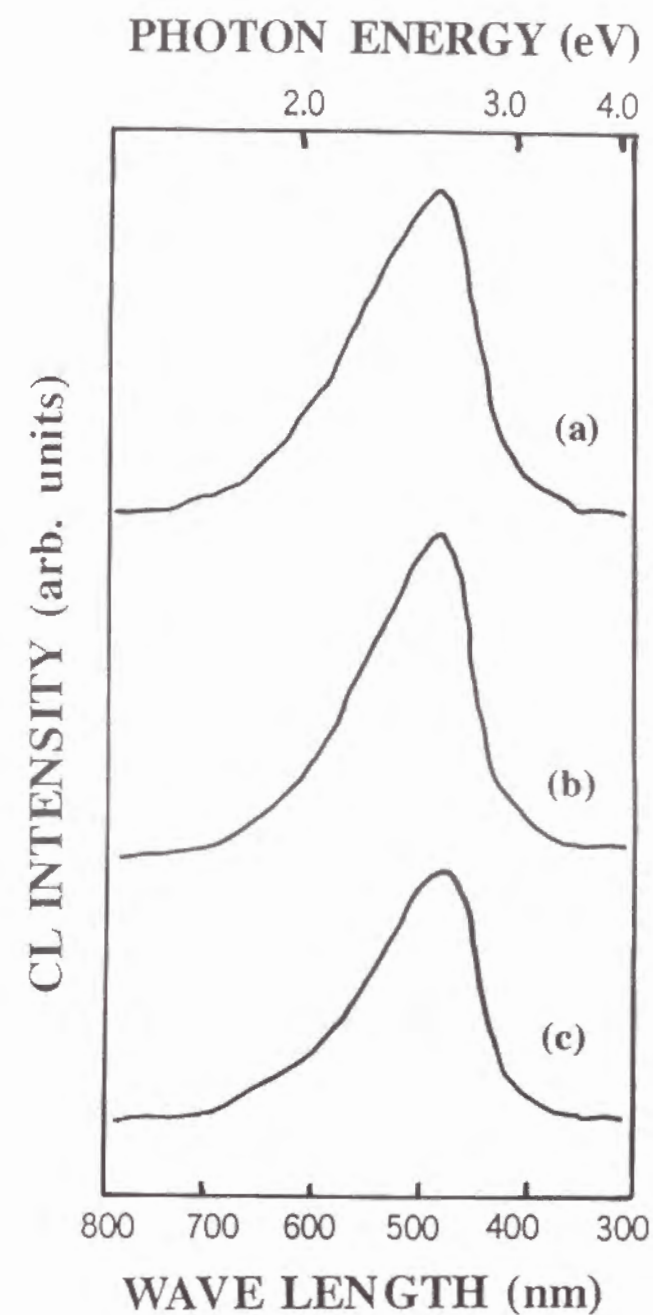


図 3 - 1 2 : メタン濃度 4 % で作製した多結晶ダイヤモンド膜のカソード
ルミネッセンスの電流密度依存性
電流密度 : (a) $2 \text{ mA} / \text{mm}^2$ 、(b) $0.2 \text{ mA} / \text{mm}^2$ 、
(c) $0.02 \text{ mA} / \text{mm}^2$

バンドAの発光要因については2つの説がある。これについてはエピ膜のカソードルミネッセンス評価の結果と併せて4-2-3で詳しく考察する。

3-3 まとめ

本研究のエピタキシャル成長に使用したマイクロ波プラズマCVD装置の状況を調査するために、多結晶ダイヤモンド膜を作製してその特性を評価した。メタン濃度を1~8%に変化させて作製した膜は、これまでの報告のごとく表面モフォロジーが変化し、X線回折によって観察される配向性が(111)から(100)、(110)と変化した。ラマン分光法でもメタン濃度の増加で次第に黒鉛やアモファス相の増加が観察されたが、全体には高メタン濃度でも良質なダイヤモンドと成っていることが確認された。カソードルミネッセンスによるバンドAのピーク位置は、メタン濃度1%の膜では高電流密度では従来の報告のように2.8 eVに観察されたが、メタン濃度4%の膜では2.6 eVと従来の報告にないピーク位置であった。

参考文献

- 1) K. Kobashi, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kumagai and A. Nakane: J. Mat. Res., 5, 2469(1990).
- 2) P. J. Dean, Phys. Rev., 139, A588(1965).
- 3) A. T. Collins, M. Kamo and Y. Sato, J. Phys., Condensed Matter, 1, 1029(1989).
- 4) H. Kawanada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. S. Mar, Y. Yokota and A. Hiraki, Jap. J. Appl. Phys., 27, L683(1988).
- 5) H. Kawanada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura and A. Hiraki, J. Appl. Phys., 67, 983(1990).
- 6) M. Kamo, Y. Sato and A. T. Collins, Proc. of SPIE Conf. Vol. 1055 (SPIE, Bellingham, WA 1989), p180.

第4章 ダイヤモンドのエピタキシャル成長

エピタキシャル成長は単結晶基板上に形成しさえすれば良質な単結晶膜ができるわけではなく、基板や形成条件を最適化することが必要である。本研究で用いたマイクロ波プラズマCVD法はマイクロ波パワーや基板温度等の条件を独立に動かすことはできないので、これらの条件は制限される。そこで、ダイヤモンドのエピタキシャル成長に最も影響を与えるとみられる基板面方位と反応ガス中のメタン濃度の2つの因子について研究を行った。エピタキシャル成長膜の特性はノンドープでは電気的特性の評価は行えないので、本章では主として結晶学的な評価を行った。

エピ膜表面観察や電子線回折によって、(100)面基板の方が(110)や(111)面基板よりも表面が平滑で結晶状態が良好なエピ膜を形成できることが確認された。また、反応ガス中のメタン濃度は6%が適していると判明した。結晶性の低下の原因は、基板面と方位の異なる結晶が2次的に生成することによって、マクロ的に多結晶の様相を呈することが挙げられる。ラマン分光法ではメタン濃度1~6%のエピ膜は1332 cm⁻¹のピークがはっきりと現れた良質なダイヤモンドであった。一方、カソードルミネッセンスではバンドAと呼ばれるカラーセンターのピーク位置が、エピ膜ではIIaダイヤモンドに比べて低エネルギー側にある。さらに、メタン濃度の上昇に伴って高エネルギー側にシフトするところから、結晶内の欠陥などは変化していると考えられる。2結晶法による結晶性の評価は第一結晶をダイヤモンドとしないと十分な情報が得られないが、エピ膜は基板の単結晶よりは劣るものの、天然のIIa結晶に比べればはるかに結晶性が良いことを確認できた。

4-1 基板面方位の影響

ダイヤモンド単結晶の代表的な3つの面方位を基板として選んで、エピタキシャル成長後にSEMによって表面観察を行って、面方位による差異を比較した。3-1に述べたように、ダイヤモンド多結晶膜の表面モフォロジー

が条件によって大きく変化する。装置の構成や基板の形状などで優先成長方位は影響を受けると考えられるが、メタン濃度の大きく異ならない範囲で2つの条件を選んでエピタキシャル成長への影響を検討した。以下の形成条件でSi基板上に2時間形成した膜の表面モフォロジーを図4-1に示す。

条件 1	条件 2
メタン／水素比 : 1 %	1. 5 %
マイクロ波パワー : 4 0 0 W	3 5 0 W
基板温度 : 9 0 0 °C	8 5 0 °C

図4-1(a)に示したように条件1では三角形の結晶面が多く見られ、 (111) 配向を表している。図4-1(b)は正方形の面が現れ、 (100) 面が優先的に配向している。

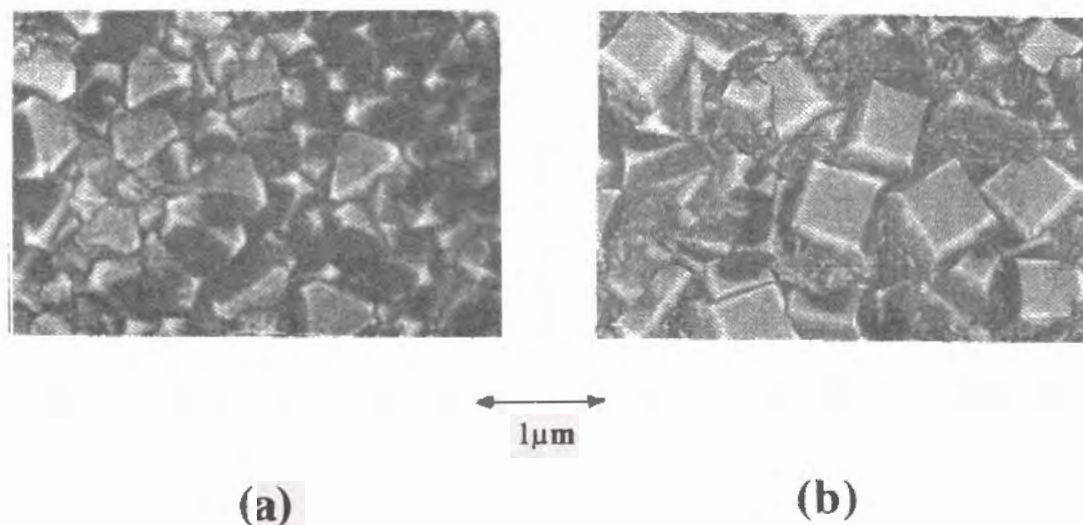


図4-1 : 形成条件1、2でSi基板上に形成したダイヤモンド膜の表面SEM像
(a) 条件1、(b) 条件2

図4-2には、条件1で (100) 、 (110) 、 (111) 面に形成したエピ膜のSEMによって観察した表面状態を示す。このように表面の形態は基板面方位によって大きく異なっている。 (110) 面では多結晶膜に近い程に荒れた面となっている。これに対して (111) と (100) 面では明らかに滑らかな面をしている。さらに詳しく見ると (100) 面が最も平

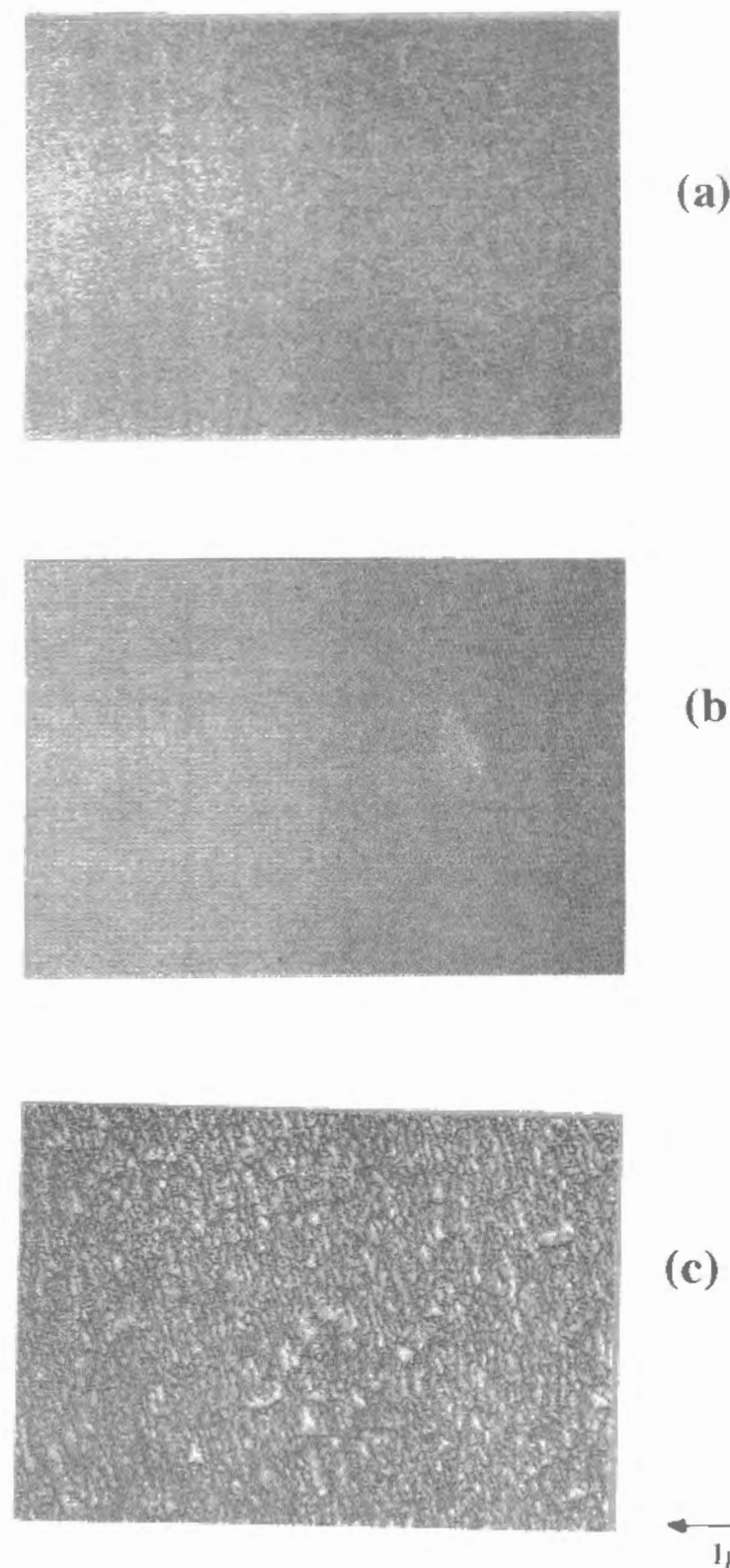


図4-2 : 条件1で (111) 、 (100) 、 (110) 面へ形成したエピ膜の表面SEM像
基板面方位 : (a) (111) 、(b) (100) 、
(c) (110)

滑であることが分かる。図4-3には図4-2のエピ膜の電子線回折写真を示す。(110)面は回折スポットが大きく、内周部ではリング状のパターンも見られるところから部分的には多結晶化をしていると考えられる。

(111)面はやや小さなスポットとなり、菊池線も見られるところから、(110)面よりは結晶性がよいと考えられる。(100)面はさらに菊池線があざやかに現れており、結晶性が最も良好と判断される。

図4-4は条件2のエピ膜の表面状態を示す。全体的には図4-2の表面より粗さが増している。しかし、この条件でも(100)と(111)面に形成したエピ膜ではほとんど荒れがなく、(110)面よりは明確に良好な表面となると言える。

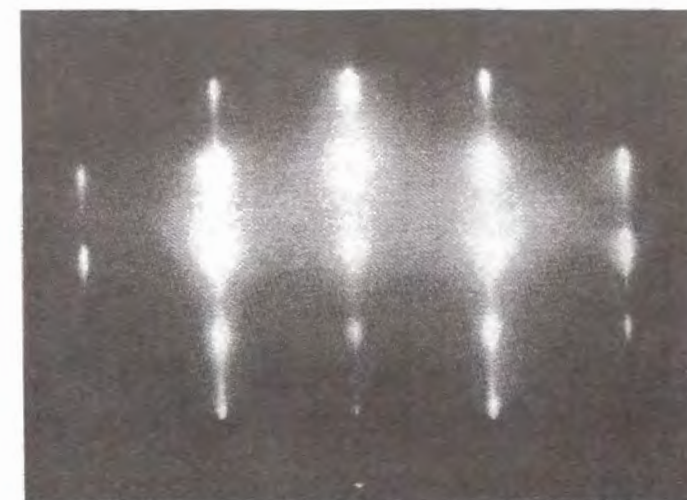
以上の2つの条件ではエピ膜表面形態の差はほとんどないと考えられる。基板の結晶面による表面形態の傾向も一致している。成長速度については表4-1のように計測された。いずれの場合も(100)面が最も成長速度が小さい。多結晶膜の場合にも成長速度が小さい場合には良質な膜となることが知られているが、エピ膜の場合にも同じような傾向であると考えられる。

表4-1：条件1、2の基板面方位による成長速度($\mu\text{m}/\text{時間}$)

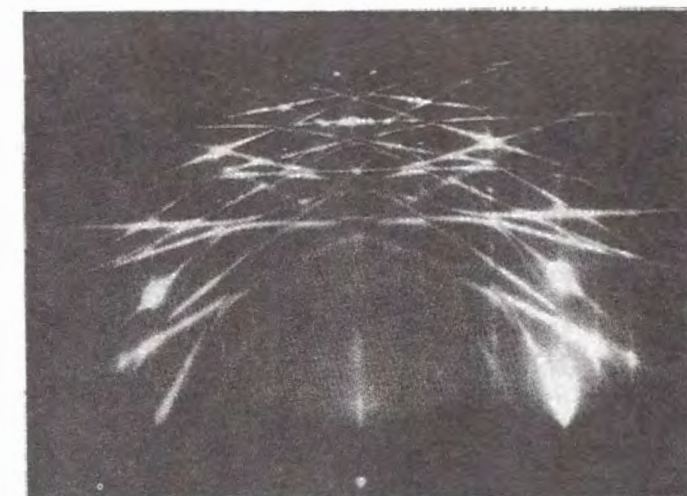
基板面	(110)	(111)	(100)
条件1	1.2	0.8	0.6
条件2	1.1	0.7	0.6

図4-5は(100)と(110)面へ条件1で30分成長させたときの電子線回折写真である。(110)面では内周部でリング状の回折が見られ、既に多結晶の様相を示している。一方、(100)面では明確にスポットのみが観察され、明らかに結晶性は優れている。このように成長の極初期から結晶性は(100)面の方が(110)面より優れている。

図4-2あるいは図4-4のような荒れは、基板面方位とは異なる結晶が



(a)



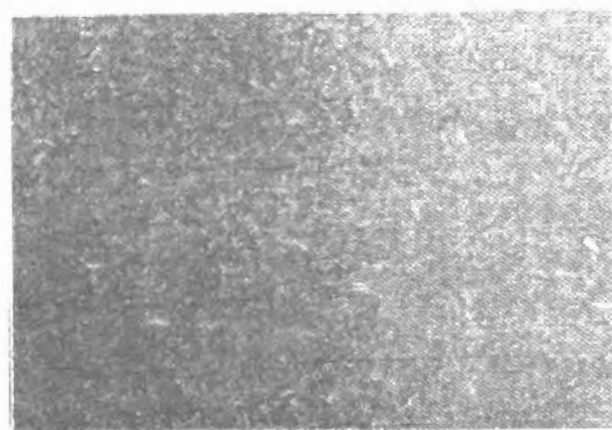
(b)



(c)

図4-3：図4-2のエピ膜の電子線回折像

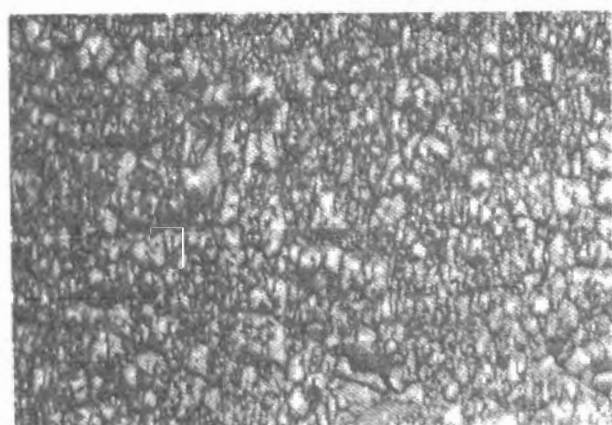
基板面方位：(a) (111)、(b) (100)、
(c) (110)



(a)



(b)

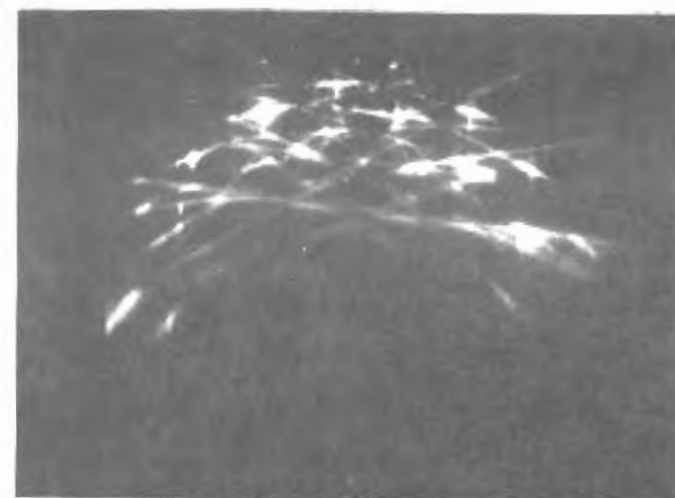


(c)

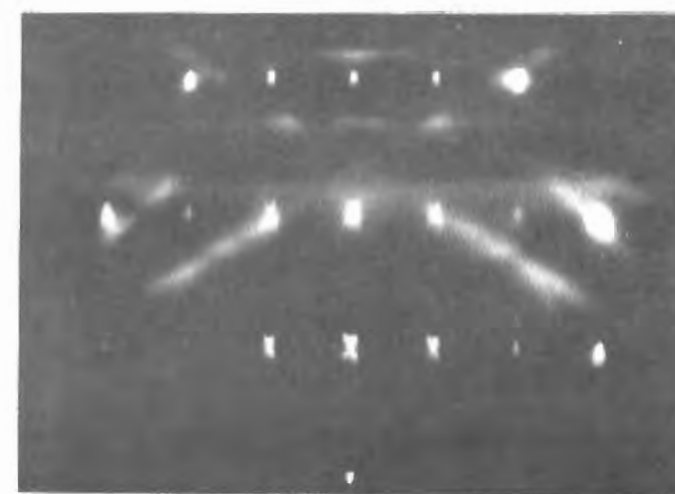
1μm

図 4 - 4 : 条件 2 で (111)、(100)、(110) 面へ形成したエピ膜の表面 SEM 像

基板面方位 : (a) (111)、(b) (100)、
(c) (110)



(a)



(b)

図 4 - 5 : 条件 1 で 30 分形成したエピ膜の電子線回折像

基板面方位 : (a) (100)、(b) (110)

発生し、これが正常に成長している部分より速く成長するために起こるとみられる。このような方位の異なる結晶の発生は、成長が進んでから起こるのではなく、初期において芽が生まれていると考えて良さそうである。しかも成長条件には余り関係なく(110)面では荒れが大きいことから、(110)面へはLayer-by-Layerの成長を期待することはできないと考えられる。

(111)面については、(111)面が優先成長面である条件2でも(100)面よりもわずかであるが荒れていることから、方位の異なる結晶の発生確率は(100)面に比べて高いとみられる。

しかし、本研究の基板は加工上の問題も考慮する必要がある。本研究の基板はoff angleを必ずしも制御できていない。ダイヤモンドは加工がきわめて難しい材料であるが、結晶自体が小さいことから研磨中の傾きの制御が難しい。研磨後の測定から、傾きは3度以内に納まっていることを確認している。しかし、ダイヤモンドの結晶面では(111)面は最も硬く、同じ面精度に仕上げるには(110)面に比べて50倍程度の加工時間を要する。このような難加工面では加工方向を精密に制御することはさらに困難である。個々のサンプルについて面方向のずれを調査したわけではないが、全体的には(111)面は最もずれ易いと考えられる。すなわち、(111)面はoff angleがある程度あり、それ自体もばらついている。全体としてもoff angleの無い基板による系統的な研究が必要であるが、(111)面については特に上記の結果で判断を下すことは難しいとみられる。

4-2 反応ガス中のメタン濃度の影響

4-2-1 表面観察および電子線回折による評価

メタン濃度を2~8%に変化させて得られたエピ膜の結晶性を評価した。実験は100 s c c mの水素に対してメタンを2、4、6および8 s c c m流して行った。ここでマイクロ波パワーは従来より低い300 Wとしたが、図3-3に多結晶膜のモフォロジーを示した条件である。この条件では基板温度は830℃であった。

図4-6はメタン濃度2から8%で(100)基板に1時間形成したエピタキシャル膜表面の光学顕微鏡写真である。このように表面の凸凹はメタン

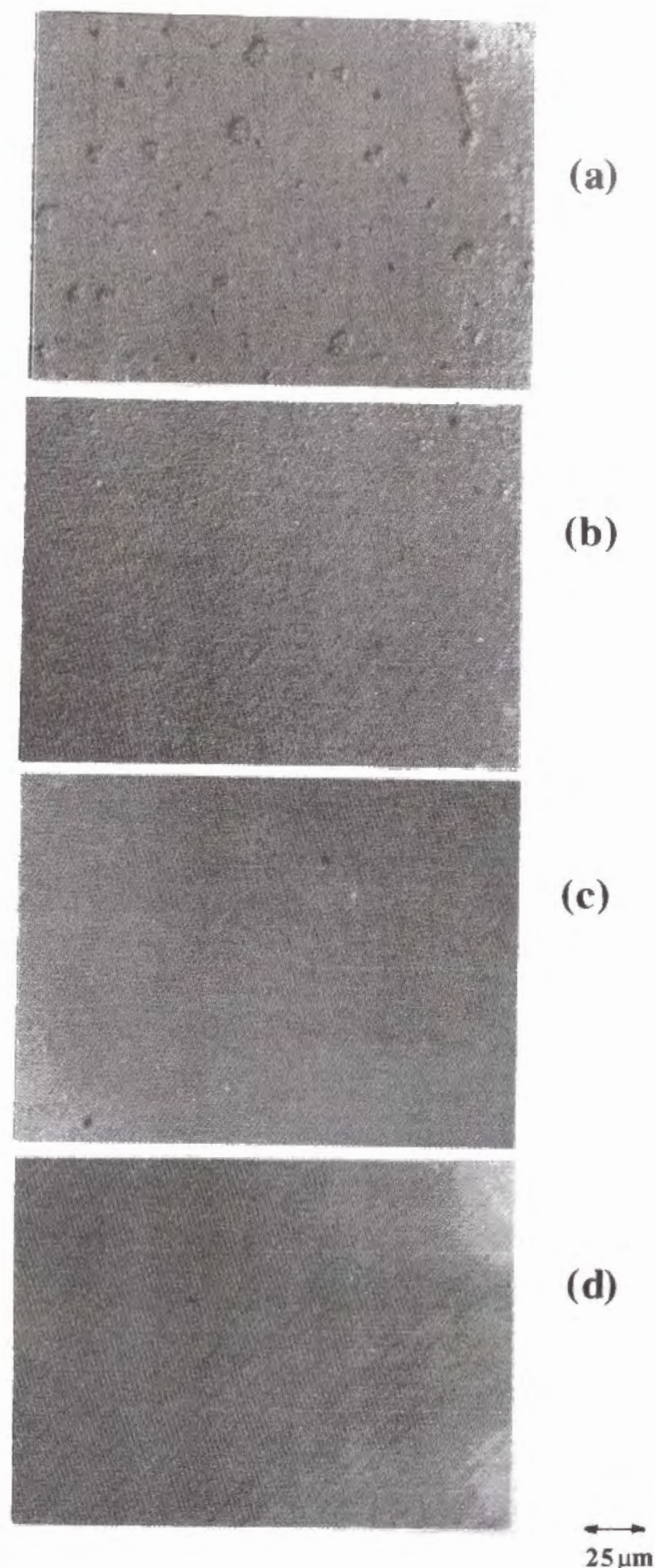


図4-6：(100)基板上へメタン濃度2、4、6、8%で形成したエピ膜の光学顕微鏡写真
メタン濃度：(a) 2%、(b) 4%、(c) 6%、(d) 8%

濃度に強く影響される。2%では表面が平らな島状の突起が見られる。これは、方位の異なる結晶核が基板面と平行な方向へも成長していることをうかがわせる。4%では核生成は起きているものの成長は軽微である。8%では基板研磨の傷が強調されたかの様に、平行な縞模様が観察される。これ等に比べ6%で成長したエピ膜はほとんど平滑である。図4-7はこれらのサンプル表面のSEM写真である。メタン濃度2および4%ではミクロにはボール状のうねりを持つ表面をしていることが観察される。また、メタン濃度8%では研磨傷に沿った粒子の成長の様子が観察される。図4-7(a)に見える三角形の結晶は(111)面とみられ、基板の面方位とは異なる結晶が成長したものと考えられる。このような粒子状の結晶は、明瞭な結晶面を持つところから良質な結晶と考えてよい。この結晶の周辺への影響は、この写真だけでは判断できないものの、少なくとも結晶粒界が形成されていることは確実である。

図4-8は(110)面へ成長させたエピ膜表面のSEM像である。図4-2と4-4の関係のごとく全体的に(100)面よりも表面粗さが大い。それでもメタン濃度6%が最も平滑な面となることが分かる。

図4-9は図4-6のエピ膜の<110>方向と<100>方向から電子線を入射させた時の反射電子線回折写真である。2%では内周部にリング状の回折線があり多結晶化していると考えられる。メタン濃度の増加と共に基本回折線が縦線となるストリークが強くなる傾向が見られる。ストリークが現れることは電子線回折にかかわる領域とされる100Å位の領域で区切って考えれば、平滑である領域が多いことを示している。メタン濃度6%ではこのストリークが最も強く現れており、表面の平滑性が最も高いことを示している。

いずれのメタン濃度でも<110>入射では(100)面の基本回折線の間に強度の弱い回折線が見られる。この回折線は<100>方向からの入射では見えなくなるところから、異方性のある長周期構造と考えられる。また、(100)面の基本回折線のちょうど中央に位置しており、基本格子の倍周期の構造を形成していると考えられる。この長周期構造を示す回折線

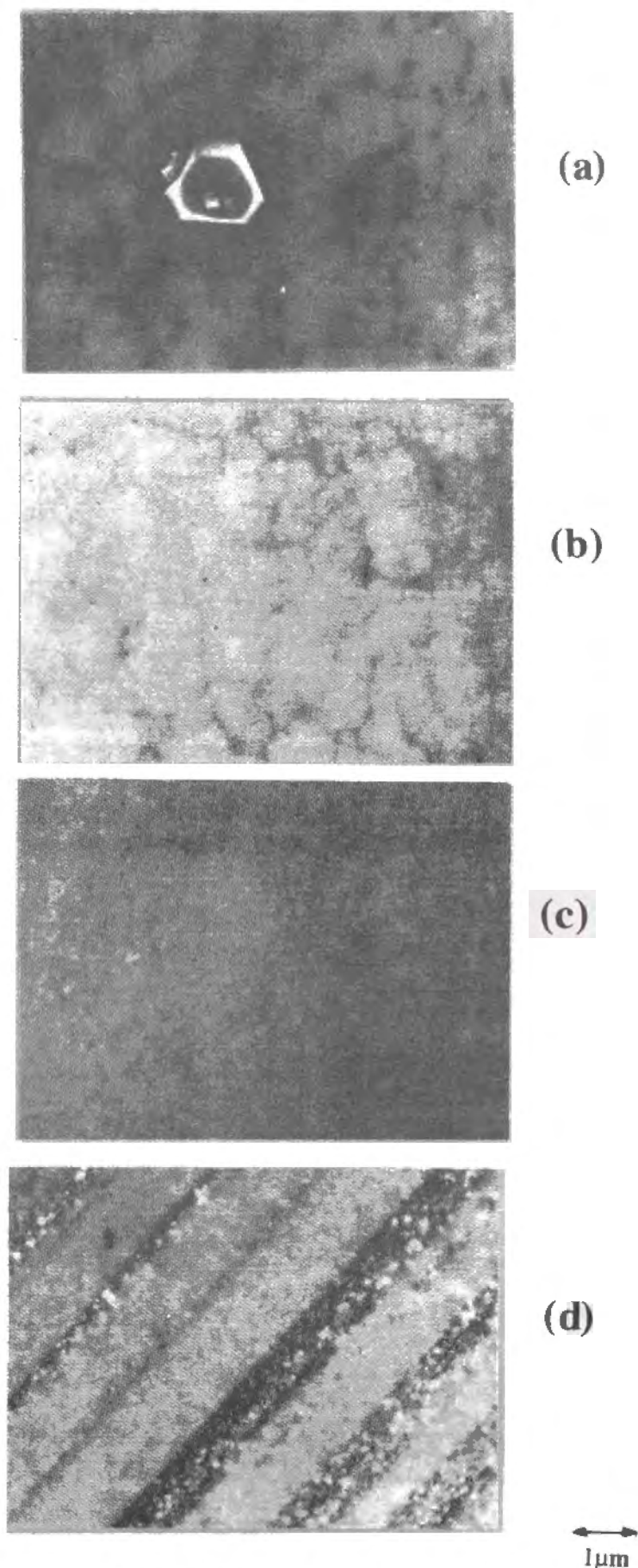


図4-7：図4-6のエピ膜の表面SEM像

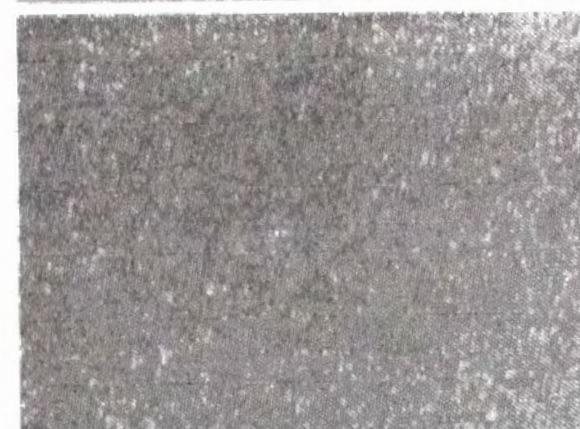
メタン濃度：(a) 2%、(b) 4%、(c) 6%、(d) 8%



(a)



(b)



(c)



(d)

25 μ m

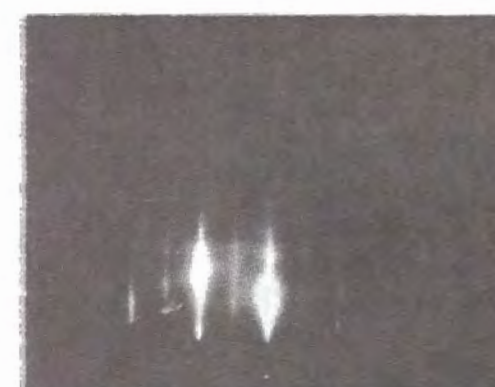
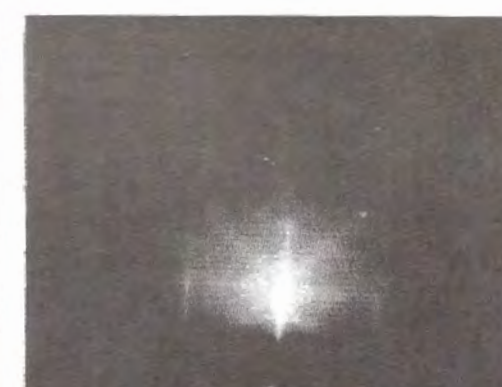
図 4 - 8 : (110) 基板上へメタン濃度 2、4、6、8 % で形成したエピ膜の表面 SEM 像
メタン濃度 : (a) 2 %、(b) 4 %、(c) 6 %、(d) 8 %



(a)



(b)



(c)

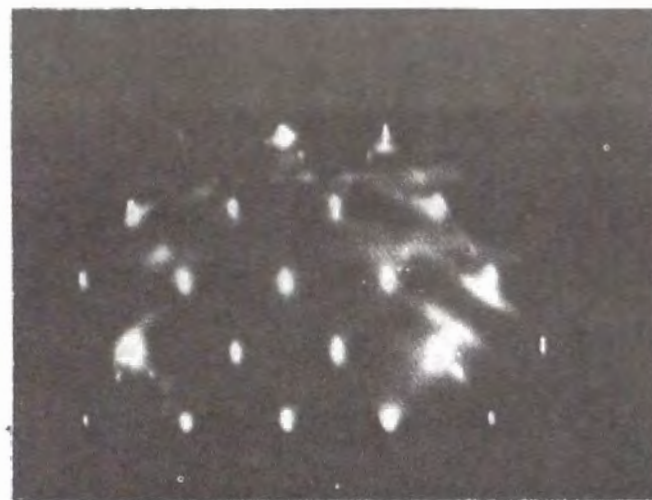


(d)

<110>

<100>

図 4 - 9 : (100) 基板上へメタン濃度 2、4、6、8 % で形成したエピ膜の
<110> および <100> 入射による電子線回折像
メタン濃度 : (a) 2 %、(b) 4 %、(c) 6 %、(d) 8 %



(a)



(b)

図 4 - 1 0 : (1 1 0) 基板上にメタン濃度 6 % から形成したエピ膜の
 $\langle 110 \rangle \langle 100 \rangle$ 入射による電子線回折像
 (a) $\langle 110 \rangle$ 入射 (b) $\langle 100 \rangle$ 入射

の強度もメタン濃度 6 % の場合が最も強い。

一方、(1 1 0) 基板にメタン濃度 6 % から形成したエピ膜の電子線回折像を図 4 - 1 0 に示す。入射方向によらずスポット状の回折が現れ、表面が荒れていることを示している。

4 - 2 - 2 ラマン分光法による評価

(1 0 0) 基板でメタン濃度を 1 から 8 % に変化させて作製した膜をラマン分光法で評価した。この場合の形成時間は 8 時間としたが、約 6 ~ 1 5 μm の膜厚とみられる。ラマン分光法による評価結果は図 4 - 1 1 に示す。各々の図中に各々 2 本の線が記載されているが、上の線は下の線の縦軸 (ラマン光強度) を 1 / 1 0 0 としたものである。メタン濃度 1 ~ 6 % では 1, 3 3 2 cm^{-1} のダイヤモンドのラマンシフトが明瞭に現れるが、メタン濃度 8 % ではダイヤモンドのピーク強度は小さい。感度を上げて他のピークの有無を観察しても、メタン濃度 1 ~ 6 % ではダイヤモンドのピーク以外はほとんど見られないのに対し、メタン濃度 8 % ではアモルファス相を示すとされる 1, 5 0 0 cm^{-1} 付近のブロードなピークが明瞭に観察される。このようにメタン濃度 1 ~ 6 % ではエピ膜中のグラファイトやアモルファス成分はほとんど存在しないきわめて良質なダイヤモンドであると確認できた。しかし、図 4 - 1 1 のバックグラウンドに相当する光の強度 (これは一種の蛍光である) は、メタン濃度の増加によって上昇してくる。蛍光は sp^2 結合の存在を反映しているとされ、メタン濃度の上昇に合わせて結合状態のわずかな変化があることを示している。いずれにしても、メタン濃度 8 % ではエピ膜の性質はきわめて大きく変化して、ダイヤモンドとは言えない膜質までに低下することが判明した。

(1 0 0) と (1 1 0) 面へメタン濃度 6 % で形成したエピ膜のラマン分光スペクトルを図 4 - 1 2 に示す。通常の観察で用いられる感度で計測すると両者共に 1, 3 3 2 cm^{-1} のダイヤモンドのピークのみが観察される。ラマン光感度を 1 0 0 倍として観察すると、(1 1 0) 面に形成したエピ膜では 1, 5 0 0 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観察される。これに対して (1 0 0) 面に形成したエピ膜ではこの様なブロードなピークは観察されず、

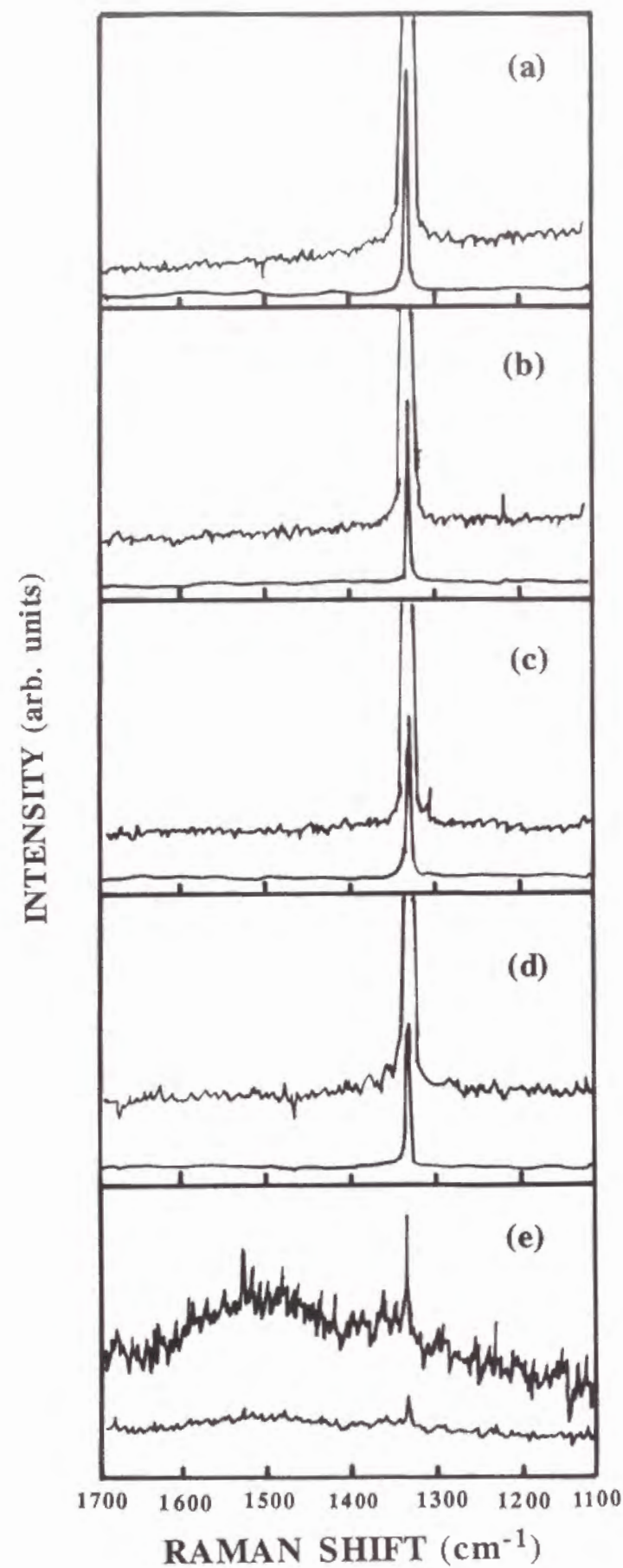


図 4 - 1 1 : メタン濃度 1 ~ 8 % で形成したエピ膜のラマン分光スペクトル
メタン濃度 : (a) 1 %、(b) 2 %、(c) 4 %、(d) 6 %、
(e) 8 %

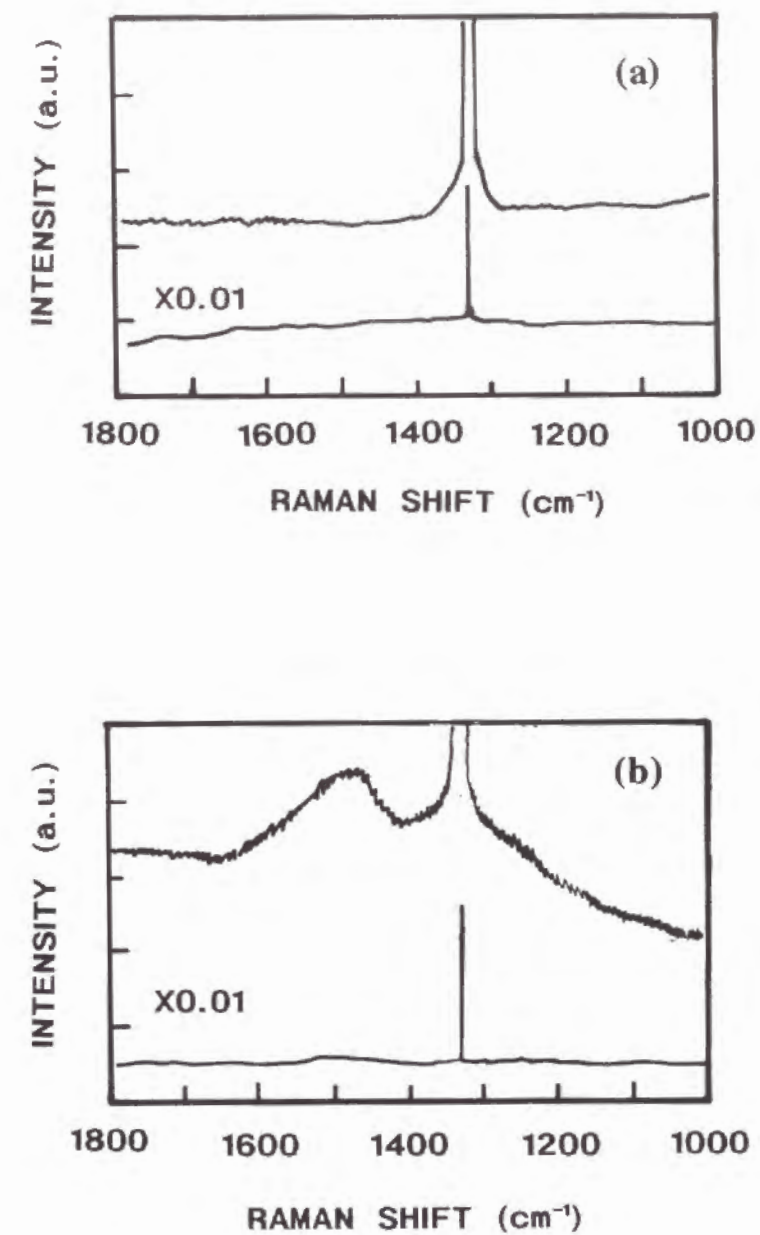


図 4 - 1 2 : メタン濃度 6 % で (100)、(110) 基板上に形成したエピ膜
のラマン分光スペクトル
(a) (100) 基板、(b) (110) 基板

ダイヤモンドの結合状態としてはきわめて良好であることを示している。このようなエピ膜のダイヤモンドとしての膜質の差は、表面モフォロジー観察に見られた大きな差に比べれば、余り大きくない。

図4-13はメタン濃度6%でSi基板上に形成した多結晶ダイヤモンド膜を表面にほぼ平行にシンニングしたサンプルの透過電子顕微鏡(TEM)像である。ほとんど転位や積層欠陥が観察されない正方形の領域と、それを囲むように欠陥が多い領域が観察される。図3-3で観察された正方形の結晶はこのような欠陥の少ない領域と判断されるが、これが優先的に成長した(100)面と考えられる。佐藤等はメタン濃度を変えてマイクロ波プラズマCVDで形成した多結晶ダイヤモンド膜を酸素プラズマでエッチングして、その変化を報告している。1)メタン濃度1%で作製した膜ではエッチングは比較的均一に起こった。メタン濃度4%で作製した膜は粒界付近が選択的にエッチングされ、長時間のエッチングを行うと、針状のダイヤモンドが残った。粒界付近のみがエッチングされ易い質の悪い結晶になっているが、これがラマン分光による評価では $1,332\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度が低いことに結び付いているとみられる。

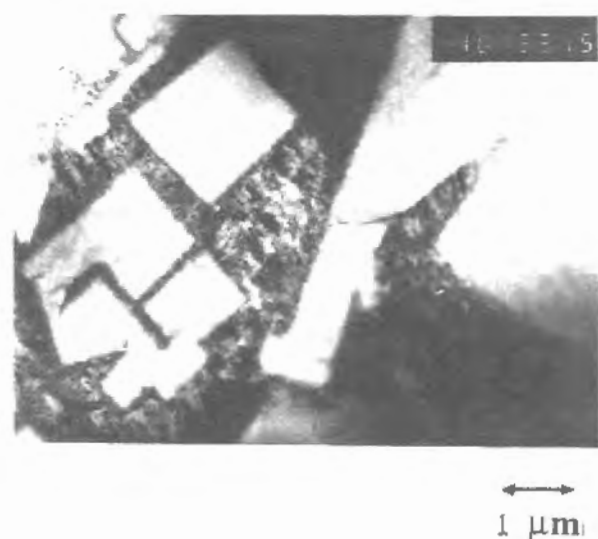


図4-13: メタン濃度6%でSi基板に形成したダイヤモンド膜のTEM像

4-2-3 カソードルミネッセンスによる評価

メタン濃度を1から8%に変化させて作製したエピタキシャル成長膜のカソードルミネッセンスを測定した。カソードルミネッセンス測定時の電子の加速電圧は15kVとしたので、電子の進入深さは2μm以下と推定される。エピ膜の厚さをこれより有意に厚くするために、成長時間は8時間としたがいずれの条件においても5μm以上の膜厚であった。

図4-14にその結果を示す。発光強度はメタン濃度1%が最も大きく、メタン濃度の増加と共に低下し、8%ではほとんど発光しなくなった。ピークの頂点のエネルギーはメタン濃度の上昇と共に高い側に移動しており、メタン濃度1%では2.53eV付近であったのが6%では2.65eVとなっている。この値は後述するように従来の報告例である2.8eVや2.4eVと異なっている。また、メタン濃度1%の膜では3eV付近で急速に発光強度が低下するのに対して、メタン濃度6%の膜ではブロードな発光となっており3.5eVまでも発光が見られる。

ダイヤモンドの可視光域の代表的なカソードルミネッセンス発光であるバンドAの起源については2つの説がある。一つはドナー・アクセプターペア(D-Aペア)再結合説であり、もう一つは結晶歪によるバンドのナローイング説である。

ドナー・アクセプターの再結合による発光であることをDeanが主張している。2)この根拠として彼は以下の2つの論拠を示している。

第1に、X線ルミネッセンスで、X線管の電流値の変化によるピーク位置の変化は(励起するX線量はこの電流値に比例して増大する。)、IIbダイヤモンドでは低電流値では2.8eVと2.2eVの2つのピークが観察されるが、電流値が増加すると2.8eVのピーク強度が増大する。カソードルミネッセンスでも、電流値の変化によって同様のピーク強度の変化があった。この結果から、遠いD-Aペアは再結合の確率が低く、高励起電流で発光が飽和してしまうのに対して、近いD-Aペアは高い電流密度まで発光が増加し続けると説明した。

D-Aペアの再結合による発光のエネルギーは以下の式で表される。3)

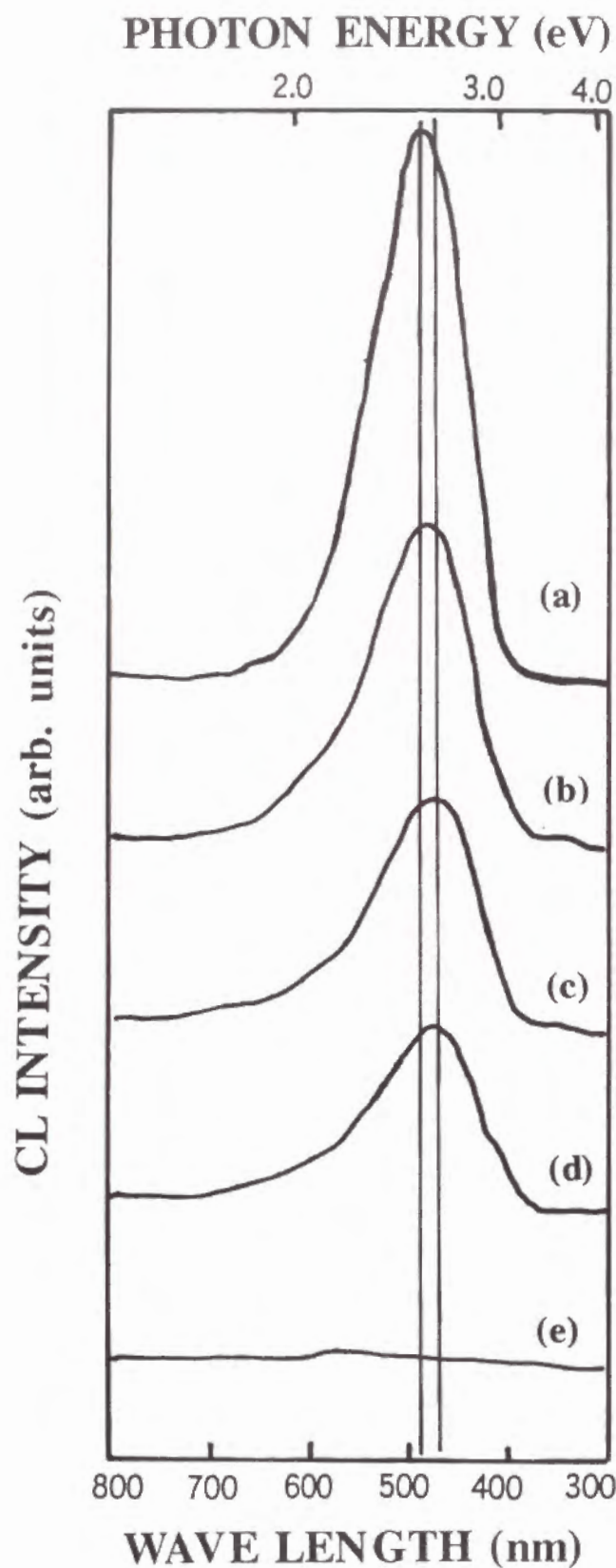


図 4 - 1 4 : (1 0 0) 基板上にメタン濃度 1、2、4、6、8 % で形成したエピ膜のカソードルミネッセンススペクトル
メタン濃度 : (a) 1 %、(b) 2 %、(c) 4 %、(d) 6 %、(e) 8 %

$$E = E_g - (E_a + E_d) + e^2 / \epsilon r - e A / \epsilon r^6 \quad (4-1)$$

E : 発光のエネルギー、 E_g : バンドギャップ、

E_a : アクセプターの活性化エネルギー、 E_d : ドナーの活性化エネルギー、 ϵ : 誘電率、 A : 定数、 r : アクセプター・ドナー間の距離、

ここで $E_g = 5.47 \text{ eV}$ 、 $E_a = 0.37 \text{ eV}$ 、 $E_d = 3.9 \text{ eV}$ とする。

(4-1) の最終項を無視し、バンド A のスペクトルの高低両端に相当するエネルギーでの D - A 間距離は 1 および 5 原子間隔に相当する。ブロードなバンドとなるのはこのような D - A 間距離が分布していることに対応するとした。

第 2 に、カソードルミネッセンス光の消滅までの時間は、 3.2 eV 以上では 0.5 msec 以下で、 2.3 eV 以下では 100 msec 以上であった。 3.0 eV 以上のカソードルミネッセンス発光の消滅までの時間が短いのは、最近接原子にドナーとアクセプターが存在している場合に相当する。これに対して 2.1 eV のカソードルミネッセンスは 5 原子間隔ほど離れた D - A ペアに相当する。したがって高エネルギーの発光より低エネルギーの発光の方が、遠くに離れた D - A ペアの再結合による発光と考えられる。

この D - A ペア説で各種ダイヤモンドのカソードルミネッセンスピークが異なる理由を説明すると次のようになる。II a ダイヤモンドでは D - A ペアの距離がそれほどはなれていないが、I b (人工ダイヤモンド) では D - A ペアの距離が大きく、発光エネルギーが 2.8 eV と 2.4 eV の差異ができる。

もう一つの説は、結晶の歪によってバンドが狭くなっていることで 2.8 eV の発光となるという説である。6) これは II a に見られる転位網が発光の領域であるとの観察結果から考えられた。この転位の周辺では数 % の歪ができるが、この歪によってダイヤモンドのバンド構造が間接遷移から直接遷移に変化すると理論計算も報告されている。7)

D - A 再結合説に対して、Collins は Dean のモデルの E_d の見積りが合っていないと指摘した。4) Dean の論文では計算違いがあって、

$E_g = 3.7 \text{ eV}$ となっているが、本来 4.0 eV となるとしている。また、*Deenhams* 等が Π b 型以外のダイヤモンドは 4.0 eV 以下の光によって n 型の光伝導が生じることを報告しており⁵⁾、この値と上記の値が一致する。さらに、比誘電率や式 (4-1) の最終項をも厳密に考慮する必要があるとしている。さらに、ルミネッセンスの消滅までの時間についても、*Dean* の主張しているような発光エネルギーによる差異はないとしている。

バンドのナローイング説に対して、*Yamamoto* 等は Π b ダイヤモンドのカソードルミネッセンスを STEM で詳細に観察し、転位の周辺に 2.8 eV をピークとするバンド A 発光が観察されることを示した。⁸⁾ この発光スペクトルは転位の種類によって変化が無いことから、バンド A の起源は歪によるナローイングではなく、不純物原子の存在の仕方が影響していると示唆した。

このように 2 つの考えに対する反論もあり、これまでの研究では決着が着いていない。

図 4-15、16 はメタン濃度 1% と 6% から作製したエピ膜のカソードルミネッセンスの電流密度による変化を示す。メタン濃度 1% のエピ膜は低電流密度ではブロードな 2.5 eV 付近に頂点を持つピークで、電流密度が高くなるにしたがって 3 つのピークであることが明確になっている。各々のピークは 2.8 eV 、 2.5 eV 、 2.15 eV に頂点を持つとみられる。特に 2.15 eV のピークは電流密度が 2 mA/mm^2 では著しく強度を増す。一方、メタン濃度 6% のエピ膜のピーク位置は電流密度による差は余りなく、主に 2.6 eV 付近のピークが観察される。強いて言えば、電流密度を増加させたときは 2.8 eV と 2.2 eV 付近にやや肩を持ったスペクトル成分がみられる。

3-2-2 で議論したように、メタン濃度 1% から作製した多結晶膜のピーク位置は他の気相合成ダイヤモンド膜の報告と同じように 2.8 eV にあり、この測定自体の問題はない。したがって、低電流密度の測定でメタン濃度 1% および 6% のスペクトルのピークである 2.6 eV 付近の発光はエピ膜のバンド A のピーク位置と考えられる。

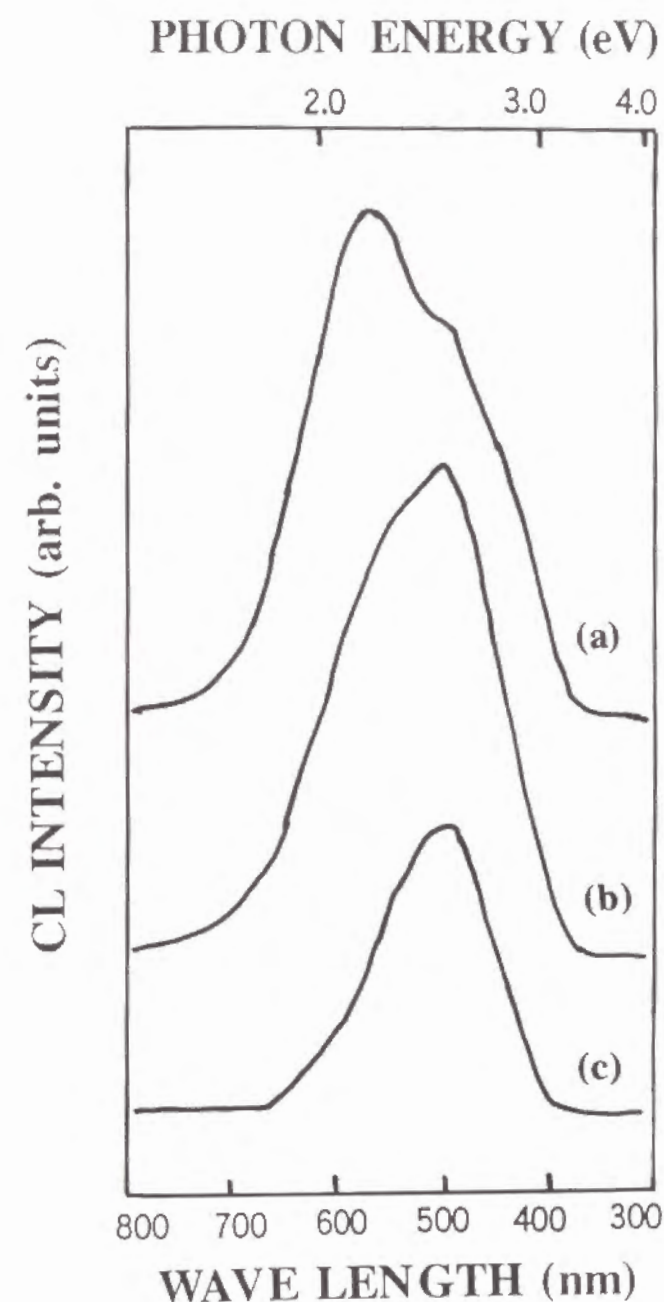


図 4-15 : メタン濃度 1% で作製したエピ膜のカソードルミネッセンスの励起電流依存性
電流密度 : (a) 2 mA/mm^2 、(b) 0.2 mA/mm^2 、
(c) 0.02 mA/mm^2

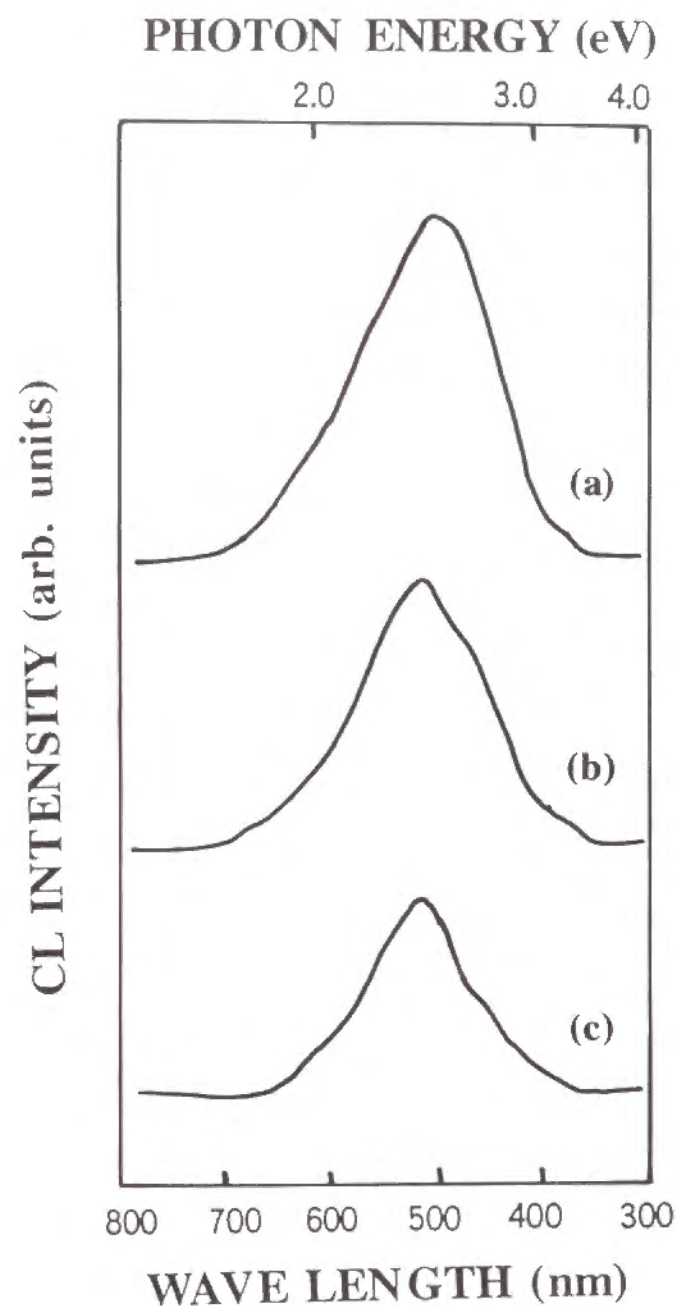


図 4 - 1 6 : メタン濃度 6 % で作製したエピ膜のカソードルミネッセンスの
励起電流依存性
電流密度 : (a) 2 mA/mm^2 、(b) 0.2 mA/mm^2 、
(c) 0.02 mA/mm^2

図 4 - 1 3、1 4、1 5 についてエピ膜のバンド A 発光の特徴を①発光の
強度と②ピークエネルギーとから議論する。

① 発光強度についての考察

図 4 - 1 4 に示したように、バンド A の発光強度はメタン濃度 1 % のエピ
膜が最も大きく、メタン濃度の増加と共に低下した。この理由としてはエピ
膜の結晶性から考えることができる。

低メタン濃度から形成したエピ膜は図 4 - 9 より、基板面方位と異なる結
晶の成長があり、このことから結晶性は高メタン濃度で形成したエピ膜より
劣るとの結論を得ている。異なった方位の結晶が成長するということは、そ
の部分の成長速度が相対的に早いと考えられる。このような異なった成長方
位の結晶の比率が大きくなると図 4 - 9 (a) に見られるような多結晶的な
回折と成ったと考えられる。6 % メタンで形成したエピ膜は確かに方位の異
なる粒子状の結晶成長が少ないことは図 4 - 6 から明白で、図 4 - 9 (c)
のような単結晶としてきれいな回折像となったとみられる。結晶性が悪化し
ているメタン濃度 1 % のエピ膜が、結晶性が良いと判断された 6 % のエピ膜
より発光強度が高いことから、エピ膜の発光強度を電子線回折で評価された
結晶性だけで説明できない。

K a w a r a d a 等は、C V D で得られた粒子 (単結晶) からのバンド A
のカソードルミネッセンス強度が、多結晶膜のその数倍の発光強度を示す
ことを報告している。9) この理由として、粒子 (単結晶) の方が膜に比べて
欠陥密度が小さいことによると説明した。励起子発光は粒子では観察される
が、膜では見られないところから、結晶状態は粒子の方が多結晶膜よりも優
れている証拠であるとしている。また、Y o k o t a 等は反応ガス中への窒
素ガス添加量を増加させると、多結晶ダイヤモンド膜のバンド A の発光強度
は減少することを報告している。10) 窒素の添加によって、ダイヤモンド膜の
結晶状態は悪化することが発光強度減少の原因としている。

したがって、メタン濃度 1 % のエピ膜はメタン濃度 6 % の場合よりも結晶
性は良いと判断すべきである。電子線回折でメタン濃度 1 % のエピ膜の結晶

性が悪いのは、発生した方位の異なる粒子周辺の部分のみである。そして結晶性が悪いとみられる部分の割合は、50%を越すような体積率とは考えにくい。また、この様な部分がカソードルミネッセンス光を透過しにくくしているとも考えにくい。すなわち基板面方位と異なる粒子状結晶の成長でも、ルミネッセンス強度は低下せず、それ以外の部分の結晶性はメタン濃度が低い方が良好と考えられる。

② ピークエネルギーについての考察

これまでには2.8 eVと2.4 eVの2つのピークエネルギーのみが報告されている。本研究のエピ膜では2.5~2.6 eVや2.2 eVのピークが現れた。これがこれまでのダイヤモンドと気相合成ダイヤモンドの違いを反映している可能性がある。すなわち、これまでの報告にない中間的なエネルギーの発光が有り得ると考えられる。

天然のⅡa、Ⅱbは窒素を1 ppm以下しか含んでいない。これに対して人工のⅠbは50 ppm程度の窒素を含有している。Ⅱ型のダイヤモンドが2.8 eVでⅠb型が2.4 eVであることから、窒素濃度が発光波長に影響するというのは有力な考え方である。そこで、中間的な窒素含有量（例えば10 ppm程度の）によって2.8 eVと2.4 eVの中間の波長のバンドAを作るとも考えられる。本研究のエピ膜はSIMS分析からは $10^{17}/\text{cm}^3$ の窒素の含有が測定され、この値は0.5 ppmと算出される。したがって、気相合成のエピ膜はⅡ型と同程度の窒素含有量であり、この考え方だけでは説明できない。

その他の不純物元素としては水素の含有を考慮しなくてはならない。エピ膜の水素の含有量についてはデータはないが、その量は極微量であると考えられている。多結晶ダイヤモンドでは数1,000 ppm含有が各種の測定手段で報告されている。今井等は極めて注意して作製した良質な多結晶膜においても、 2.950 cm^{-1} 付近のCH吸収から、数100 ppmの水素が含有されていることを報告している。12)エピ膜ではこのような吸収を観測した例はない。これはCHの吸収係数が小さいため、数100 ppm以下の含有量を測定するには、mmオーダーといった極端に厚い膜が必要だからであ

る。多結晶膜では粒界はこのような水素のsinkと成っていると考えられる。水素の含有が大きな結晶歪を誘起することはまちがいない。これは、結晶成長が高温で行われることから、合成中の表面においては数 μm 単位の表面での原子のマイグレーションは容易と考えられるからである。このことから低メタン濃度で形成した多結晶膜では粒内の水素は少ないとみられる。プラズマ分光や赤外光の透過で測定した反応ガスの組成から、高メタン濃度では C_2 や C_2H_2 が低メタン濃度より多いことが分かっている。4-4に詳しく示す(100)面表面での長周期構造の形成は、水素の吸着と無関係ではない。また、成長速度も高メタン濃度では大きく、成長中のマイグレーションも小さいと考えられる。したがって、高メタン濃度で形成した多結晶膜では結晶粒内の水素含有量は大きい可能性がある。一方、エピ膜では理想的には粒界はないが、現実には基板方位と異なる粒子の生成による粒界も、多結晶膜の粒界の密度に比べれば格段に少ないとみられる。水素のsinkが少ないことから、少量かもしれないが結晶内に水素が含有されていると考えた方が良さそうである。しかし、バンドAが水素に起因していることははっきりとした証拠がなく、さらに水素含有量の測定などの検討が必要である。

Kawarada等は気相合成で得られたダイヤモンド粒子(単結晶)のカソードルミネッセンススペクトルが、結晶面によって差異があることを報告した。11)すなわち、(100)面では(111)面に比べて2.8 eVの発光強度が強い。結晶面の違いは成長セクターが違っていることを意味し、成長面による不純物の取り込みか、欠陥密度の違いがあるとの考えを述べている。また、気相合成で得られた多結晶ダイヤモンド膜からの、2.8 eVと2.4 eVのカソードルミネッセンス光の分布を観察し、2.8 eVの光は四角形の結晶面から出ていることを示した。11)2.4 eVの光は結晶の境目に多く観察されることも報告した。

単純に粒界付近での歪もしくは不純物偏析が低エネルギー側のカソードルミネッセンス発光の起源とするなら、図4-15(a)で2.2 eVの発光強度が強くなっていることは、この膜に基板面方位と異なる結晶が多く成長していることから説明が可能である。水素が粒界に偏析する事はそこがエッチングされ易いという事実からも十分に考えられるが、そのことから2.2

e V の発光を水素に起因すると断定は出来ない。

最後に検討する必要がある事柄として測定温度の問題がある。これについて D e a n は X 線ルミネッセンスのピークが測定温度によって変化することを報告している。2) 2. 8 e V のピークの半値幅は 1 0 0 K では 0. 3 e V 程度であるが、2 9 5 K では 2. 2 e V のピークと合体して半値幅が 0. 5 e V のブロードなピークとなるとの結果であった。さらに、K a w a r a d a 等は気相合成ダイヤモンドのカソードルミネッセンスを、測定温度を 1 3 0 K から 2 9 5 K に変化させて測定した。13) 2. 8 e V のピークは温度上昇によって急速に強度が低下するのに対し、2. 4 e V の強度は低下が大きい。この傾向は Y a m a m o t o 等が II a を測定した結果と合致している。7)

カソードルミネッセンスでは測定温度が高いからといって 2. 8 e V と 2. 4 e V の 2 つのピークが合体することはないとみられる。それは図 3 - 8、9 のように天然や超高圧合成の単結晶では 0. 2 e V や 0. 1 5 e V の半値幅であり、低温で計測した他の報告と大差がない。しかし、全体には 2. 8 e V のピーク強度が低く現れることもあり、図 4 - 1 5 のピーク強度比は 2. 8 e V の方が過小評価されていると考えるべきである。

バンド A は可視光のカラーセンターであり、発光素子としての利用が考えられる。特に 2. 8 e V のピークは青色であり利用価値は高い。ここまでのエピ膜のバンド A の考察でも、起源を特定することはできておらず、発光波長を制御することはできない。この研究は既に多くの報告があるが、入射する電子線による損傷についての議論がない。ダイヤモンドが電子線照射による損傷で様々なカラーセンターを作ることよく知られており、本研究ではできる限り低電流密度で測定を行ったのはこれを考慮したからである。この点の解明も本研究の展開には重要な課題と考えられる。

4 - 3 X 線回折のロックングカーブによる結晶状態の評価

(1 0 0) 基板でメタン濃度 6 % で形成したエピ膜の、(4 0 0) 面のロ

ックングカーブを 2 結晶法で測定した。X 線の浸透深さに対して十分な厚さを確保するために、1 0 0 μ m まで成長させて試料とした。

エピ膜の結果を図 4 - 1 7 に示す。図 4 - 1 8、1 9 および 2 0 は天然の I a、II a および人工合成の単結晶ダイヤモンドのロックングカーブである。I a では半値幅が 9 0 " であるのに対し、II a では半値幅が 6 0 0 " ときわめてブロードである。一般に II a には網目状の転位網が存在することが知られているが、このことによって単結晶内に少しの方位の異なるいくつかのブロックに分かれたような構造となっていてと考えられる。一方、I a では約 9 0 " と II a より小さい値となった。これは窒素は含有されているものの、空格子によって歪が緩和され、マクロには II a より歪が小さいと考えられる。人工合成の単結晶では窒素の含有量が I a より小さく、偏析もないところから I a よりさらに小さな 7 0 " という半値幅となったと考えられる。

エピ膜では 9 0 " と I a 結晶と同程度の値が得られた。人工合成の結晶より有意に大きい半値幅であり、結晶の歪は大きいと考えられる。しかし、これらの値は通常半導体材料で知られている数秒程度の半値幅に比べて非常に大きな値であるので、この原因について以下のように考察した。

本実験では G e の (4 0 0) 面を第一結晶に用いた。2 結晶法の理論半値幅は以下の式で算出することができる。

$$(\delta W)^2 = (\delta w_1)^2 + (\delta w_2)^2 + d^2 \quad (4 - 2)$$

δW : 理論半値幅、 δw_1 : 第一結晶の半値幅、 δw_2 : 第二結晶の半値幅、
ここで、

$$d = \delta \lambda / \lambda (\tan \theta_{B1} - \tan \theta_{B2}) \quad (4 - 3)$$

$\delta \lambda$: 使用する X 線の波長幅、 λ : 使用する X 線の波長、

θ_{B1} : 第一結晶のブラッグ角、 θ_{B2} : 第二結晶のブラッグ角、

この場合は C u をターゲットとして使用しており、

$$\lambda = 1.5405 \text{ \AA}, \delta \lambda = 0.00058 \text{ \AA},$$

$$\theta_{B1} = 33.1^\circ, \theta_{B2} = 59.7^\circ,$$

以上の数値を式 (4 - 3) に代入して計算すると、

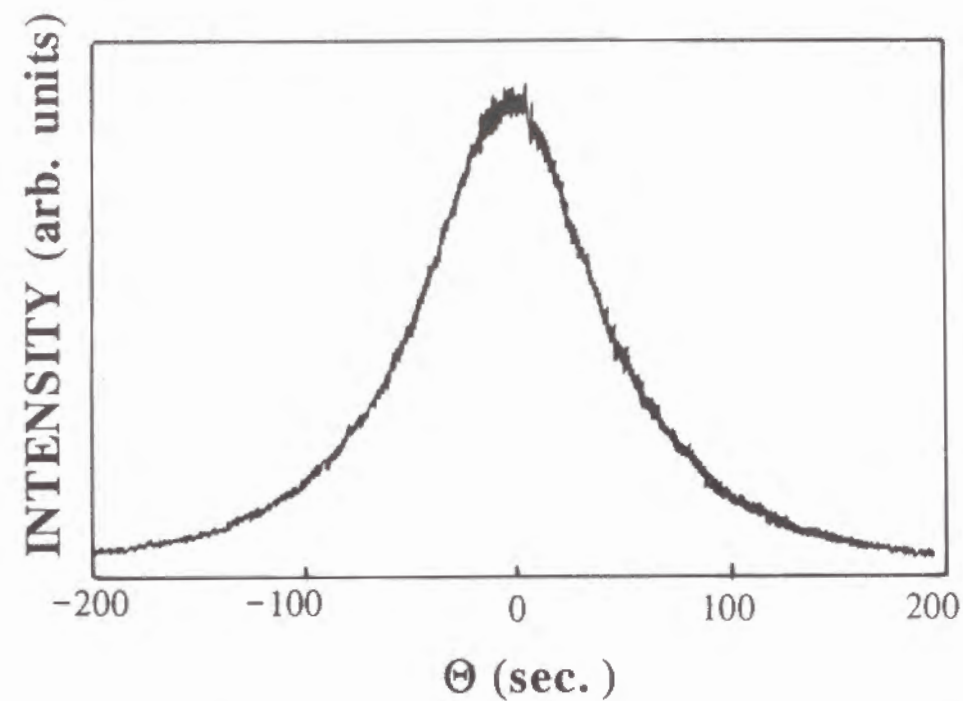


図 4 - 1 7 : メタン濃度 6 % で形成したエピ膜の (4 0 0) 面の 2 結晶法による
ロックンクカーブ

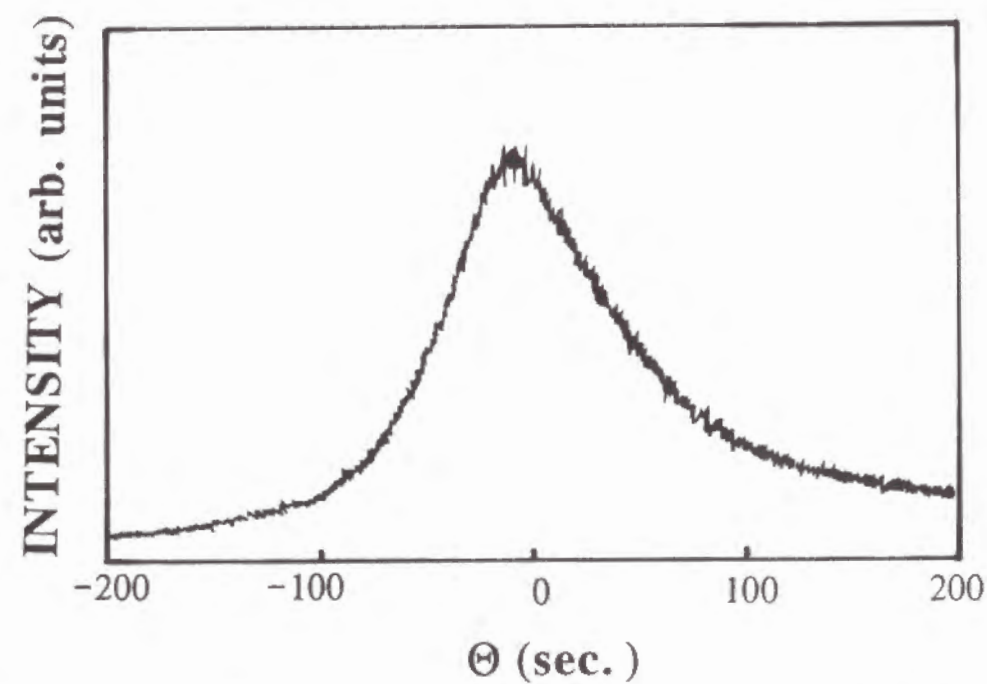


図 4 - 1 8 : 天然 I a ダイヤモンドの (4 0 0) 面の 2 結晶法による
ロックンクカーブ

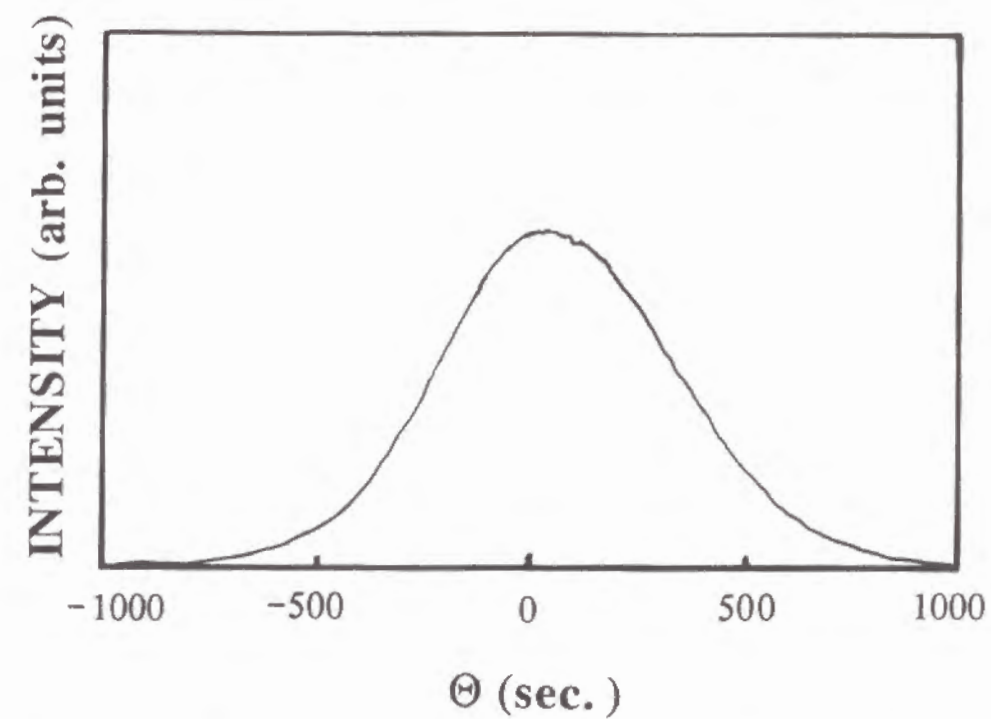


図 4 - 1 9 : 天然 II a ダイヤモンドの (4 0 0) 面の 2 結晶法による
ロックンクカーブ

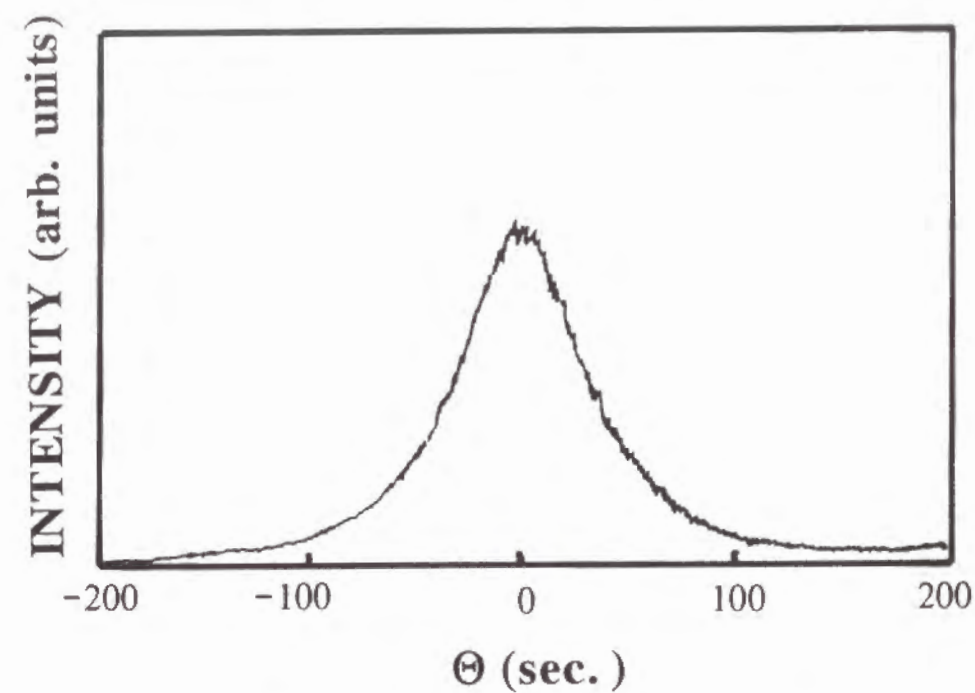


図 4 - 2 0 : 人工合成 I b ダイヤモンドの (4 0 0) 面の 2 結晶法による
ロックンクカーブ

$$d = 82.3''$$

と算出される。

一方、第一結晶のGeの結晶は極めて良質であり、 $\delta W_1 < 5''$ と考えてよい。第2結晶であるダイヤモンドが理想結晶であるとして($\delta w_2 = 0$)、

式(4-2)を計算すると、

$$\delta W = 82.5''$$

と算出される。図4-20の人工合成の単結晶の半値幅は、この理論半値幅に比べて小さく、他の半導体材料の単結晶と同等の良い結晶性を有していると考えられる。これに対してエピ膜は若干劣る結晶性と考えることができる。しかし、測定された人工合成単結晶との半値幅の差をもってエピ膜の半値幅とすることはできない。ダイヤモンド(400)面を第一結晶として用いることによって $d = 0$ とすることができるので、このような評価を行うことによって他の半導体材料単結晶との差を明確とすべきである。

以上をまとめると、今回評価したダイヤモンド結晶では以下のような結晶性の差が観察された。

$$\text{人工合成 Ib} > \text{エピ膜} \geq \text{天然 Ia} \gg \text{天然 IIa}$$

SiやGaAsに比較したダイヤモンドのエピ膜の結晶性を単純には議論はできないが、これ等の単結晶に比べてかけはなれて結晶性が悪くはないとの見通しが得られた。

4-4 STMによるエピ膜表面の観察

エピ膜表面の構造を確認するために走査型トンネル電子顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)観察を行った。メタン濃度6%で(100)面に形成したエピ膜を使い、大気中で観察を行った。エピ膜表面は若干の電気伝導性を有しており、STM観察が可能である。電子放出チップにはタングステンを使い、チップバイアスは-2.0から+2.0Vとした。

図4-21は $230 \times 320 \text{ \AA}^2$ の面積を観察した像を示す。多数の直行する線が観察される。各々の線の間隔は $[110]$ と $[1\bar{1}0]$ である。図4-22は $75 \times 75 \text{ \AA}^2$ を観察した像である。図4-21で見えた直行する線は、幅を持った畝状であることが分かる。この畝の幅は約 5 \AA で、 2×1 ダ



図4-21: メタン濃度6%エピ膜のチップバイアス0.2V、電流2nAのSTM像($230 \times 320 \text{ \AA}^2$)

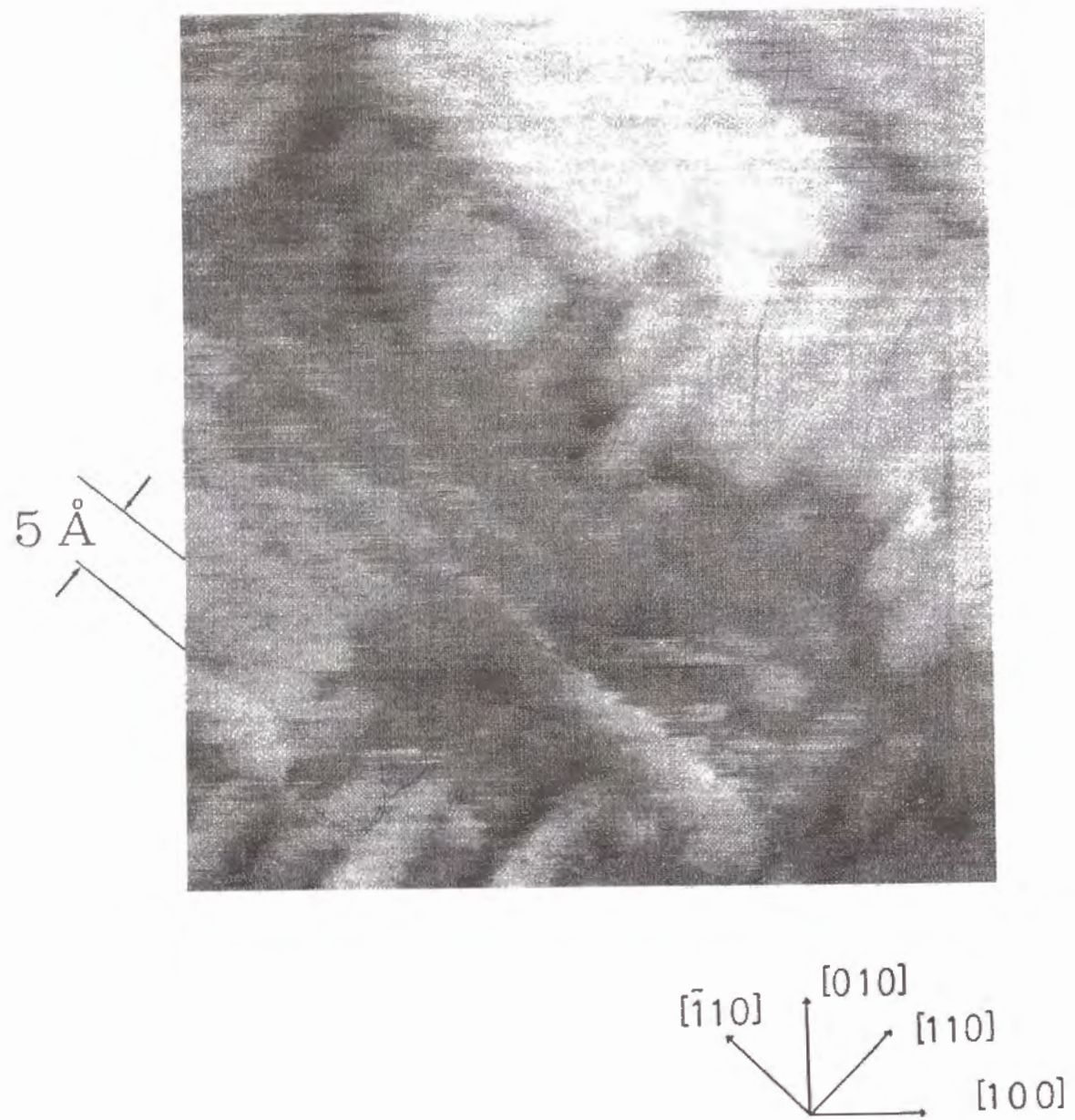


図 4 - 2 2 (a) : 図 4 - 2 1 の高倍率像 ($75 \times 75 \text{ \AA}^2$)

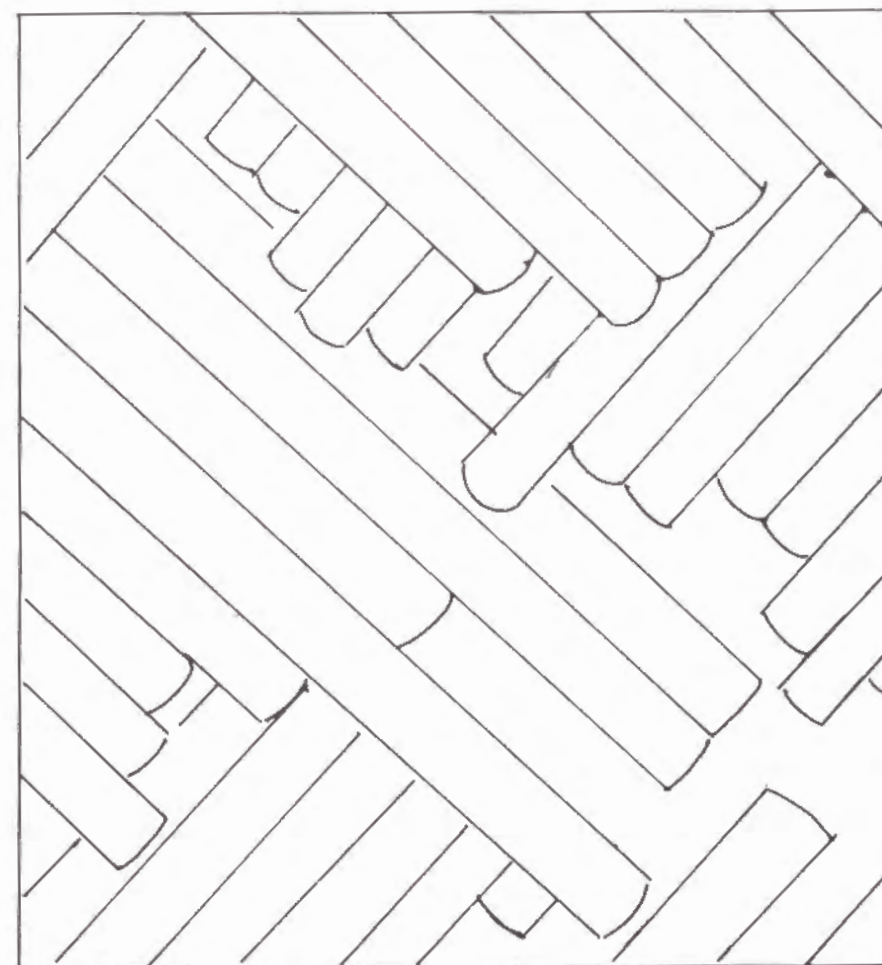


図 4 - 2 2 (b) : 図 4 - 2 2 (a) の模式図

イマーの幅である 5.04 \AA と一致する。また、各面の高さの差は 0.9 \AA で、 (100) 面の原子面間隔である 0.89 \AA と一致する。

図 4-23 にはダイヤモンド (100) 面の理想表面および水素でダングリングボンドを終端した 2×1 ダイマーの断面モデルを示す。理想表面はダングリングボンドが炭素原子 1 個につき 2 つずつあるが、この状態がエネルギー的には極めて不安定である。隣合う 2 つの炭素原子が 1 本ずつの結合手を結び合った構造がダイマーであるが、これでも残りの 1 本のダングリングボンドが有るだけ不安定である。したがって残りのダングリングボンドを水素が終端すると、未結合手はなくなり最も安定な状態になると考えられる。しかし、これまでの研究やこの観察から水素終端を証明することはできていない。

Si のエピタキシャル成長でも (100) 面の 2×1 構造が観察されているが、これは MBE 等を用いて超高真空中で形成した場合にのみ現れることが報告されている。14) ダイヤモンドのエピタキシャル成長では 40 Torr という高い圧力の水素プラズマにさらされていることから、表面のダングリングボンドは水素でターミネートされていると考えられる。このようなダイヤモンドの表面は安定であることが知られており、このために一旦真空中から大気中に出したサンプルの観察でも長周期構造が観察できたものと考えられる。

図 4-22 ではダイマー列の先端が揃っていないところから、ある時期には特定のダイマーが伸延するということが繰り返されて、成長していくといった機構が考えられる。また、ダイマーの伸延方向と直角にダイマーが増加していくことはほとんど期待できず、むしろテラス上にそのテラスと直行するダイマー列の島が生成することもエピタキシャル成長を律速していると考えられる。

4-5 まとめ

エピタキシャル成長膜の形成に影響するとみられる要因の中から基板面方位と反応ガスのメタン濃度について検討を行った。基板面方位と異なる結晶粒が成長し表面が荒れる現象があり、この現象には基板面方位やメタン濃度

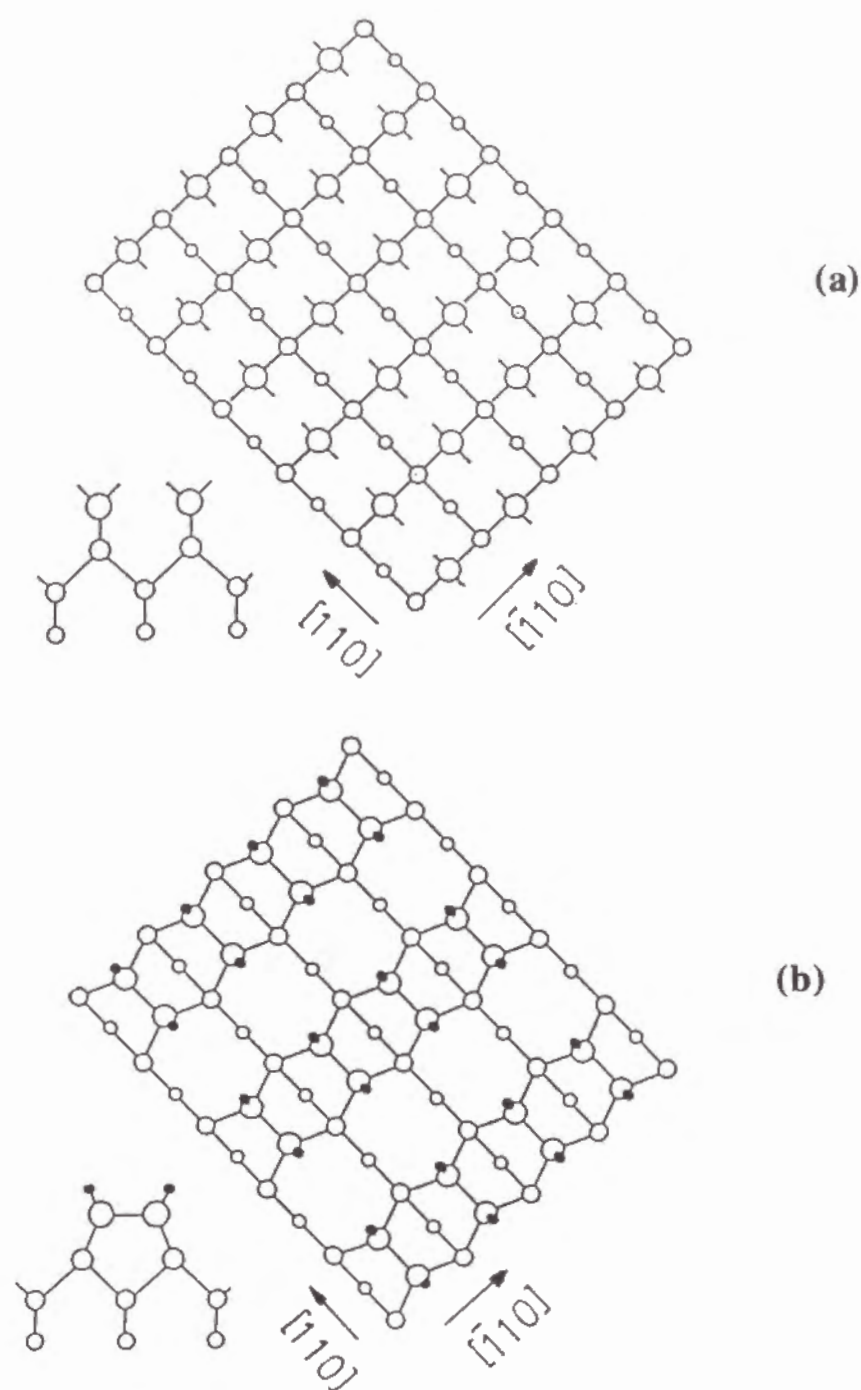


図 4-23 : ダイヤモンド (100) 面の表面モデル
(a) 理想表面、(b) 水素終端ダイマー

が大きく影響している。基板面方位は(100)、(110)、(111)の代表的な面について検討し、(100)面が最も良質なエピ膜を形成できることを明らかにした。また、反応ガス中のメタン濃度については、多結晶膜ではより良質なダイヤモンド膜となる低メタン濃度より高メタン濃度の方が平滑で結晶性の良いエピ膜となる傾向があった。本研究の範囲ではメタン濃度6%で最も平滑な表面を得られたが、この表面では2×1の長周期構造が観察された。ラマン分光法による評価からは、メタン濃度1～6%でダイヤモンドのラマンシフトのみにピークが観察され、良質なダイヤモンドであると判明した。しかし、蛍光成分はメタン濃度の増加と共に増加傾向を示し、sp²結合の増加が見られる。カソードルミネッセンスにより観察されたダイヤモンドの代表的なカラーセンターであるバンドAの発光強度がメタン濃度の上昇と共に低下することから、エピ膜の結晶中の欠陥は必ずしもメタン濃度6%のエピ膜が少ないとは言えない。また、バンドAのピークエネルギーは天然のIIaと人工合成の単結晶のピークエネルギーである2.8eVと2.4eVの中間に位置し、メタン濃度の増加によって高エネルギー側へ移行した。このことからエピ膜のバンドAは天然や人工合成の単結晶とは異なった起源とみられる。

エピ膜の結晶性を2結晶法によるX線回折のロックングカーブで評価した。第一結晶がGe(100)であることから理論半値幅が82.3°という測定となったが、エピ膜は90°程度であり、他の半導体材料単結晶に近い結晶性を有していると考えられる。

メタン濃度6%で(100)基板に形成したエピ膜表面のSTM観察から、2×1ダイマーの長周期構造ができていることが証明された。ダイマー列の伸長によって1原子層ごとのエピタキシャル成長がなされることが判明した。

参考文献

- 1) C. Hata, M. Kamo and Y. Sato, Proc. of 1st Int. Conf. on Sci. and Tech. of New Diamond, (KTK Science Publisher, Tokyo, 1991), p95.
- 2) P. J. Dean, Phys. Rev., 139, A588(1965).
- 3) D. G. Thomas, M. Gershenson and F. A. Trumbore, Phys. Rev., 131,

A269(1965).

- 4) A. T. Collins, Ind. Diamond Rev., 34, 131(1974).
- 5) P. Denham, E. C. Lightowler and P. J. Dean, Phys. Rev., 161, 762(1967).
- 6) I. Kiflawi and A. R. Lang, Philos. Mag., 30, 219(1974).
- 7) S. J. Pennycook, L. M. Brown and A. J. Craven, Philos. Mag., A, 41, 589(1980).
- 8) N. Yamamoto, J. C. H. Spence and D. Fathy, Phil. Mag. B 49, 609(1984).
- 9) H. Kwarada, J. S. Mar, T. Yonehara and A. Hiraki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, 162, 196(1990).
- 10) Y. Yokota, H. Kwarada and A. Hiraki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, 162, 231(1990).
- 11) H. Kwarada, Y. Yokota, Y. Mori, K. Nishimura and A. Hiraki, J. Appl. Phys., 67, 983(1990).
- 12) 今井、藤森, 第3回ニューダイヤモンドシンポジウム講演予稿集, (ニューダイヤモンドフォーラム, 東京, 1990), p103.
- 13) H. Kwarada, K. Nishimura, T. Ito, J. Suzuki, K. S. Mar, Y. Yokota and A. Hiraki, Jap. J. Appl. Phys., 27, L683(1988).
- 14) R. J. Harmaers, U. K. Koler and J. E. Deuth, J. Vac. Sci. & Tech., A8, 195(1990).

第5章 エピタキシャル成長膜へのドーピング

最適なエピタキシャル成長条件がおおむね明らかとなったが、半導体膜とするためにエピ膜へのドーピングを検討した。気体として供給可能な元素をドーピングして、p型のみならずn型半導体の形成も試みた。Bドーピングによって低抵抗のp型半導体は容易に得られた。PおよびSをドーピングした膜ではn型との判定も得られたが、抵抗率が高く、再現性も低かった。しかし、B以外のドーピングでは活性化エネルギーがすべて0.2 eVであることから、不純物元素のレベルとは考えられない。

Bドーピングは広い濃度範囲で可能で、抵抗値は反応ガス中のB濃度により変化する。ノンドープエピ膜と同様に基板は(100)面を用いた場合が最も平滑で結晶性がよい。(100)と(110)基板で作製したBドープエピ膜の導電率の活性化エネルギーは、反応ガス中のB/C比が小さい場合には差異が無いが、大きい場合には(100)面の方が大きい値をとった。

反応ガス中のB/C比を20 ppmとした場合のBドープエピ膜についてはホール効果の温度変化を測定した。常温では移動度が $500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度が $10^{15}/\text{cm}^3$ であったが、500℃ではそれぞれが $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、 $10^{15}/\text{cm}^3$ となった。500℃でも移動度がこのように高いことから高温でのデバイスの可能性を示したと考えられる。

一方、カソードルミネッセンスによるバンドAのピークは2.4 eVであり、ノンドープ膜より低エネルギー側へシフトしていた。このことからBのドーピングは何等かの欠陥を導入していると考えられる。

5-1 各種不純物元素のドーピング膜の表面および結晶状態

反応ガス中に B_2H_6 、 PH_3 、 H_2S 、 H_2Se 、 AsH_3 、 CCl_4 を不純物ガスとして混入してエピタキシャル成長膜を形成した。ここではメタン濃度は1%、マイクロ波パワー400 Wで基板温度920℃とした。それぞれのガスは水素で希釈して供給し、各元素の混入比率は炭素原子に対して

1, 000 ppmとしたが、一部の元素については500、2, 000、

10, 000 ppmの添加も行った。

(100)および(110)基板を用い、反応ガス中の炭素に対するB、P、S、Se、Clの不純物濃度が1, 000 ppmで各々をドーピングしたエピタキシャル成長膜の表面SEM像を図5-1、2に示す。ドーピング膜の表面のモフォロジーはノンドープ膜と同じように(100)面の方が(110)面より平滑である。Bドーピングではかなりの荒れが観察されたが、他の元素では表面形態の差異はほとんど見られない。図5-3、4はこれらの膜の反射電子線回折像である。(110)面基板では基本回折周辺のサテライトスポットが多く見られるのに対し、(100)面基板のP、Sドープ膜では菊池線が明瞭に観察され、結晶性は優れていると考えられる。

(110)面上に形成した各種ドーピング膜の常温の導電率を表5-1に示す。B以外の元素をドーピングした膜では導電率はきわめて低く、ほとんど絶縁体と言っても過言でない。これらの膜の導電率の温度変化を図5-5に示す。低温ではBドーピングエピ膜は0.11 eVと低い活性化エネルギーを示すものの、それ以外の元素のドーピングでは0.2 eV付近の活性化エネルギーのみが観察された。一方、高温ではB以外は1.1 eVの活性化エネルギーであった。低い活性化エネルギーから高い活性化エネルギーへの遷移温度は、ドーピング元素によって異なっている。

Bドーピング膜の電気的な特性については次節以降で詳しく述べることにし、ここではBに次いで導電率の大きなSおよびPドープ膜について論じる。(100)および(110)面に形成したSドープ膜の導電率の温度変化を図5-6、7に示す。ここではS/Cは500、1, 000、2, 000 ppmであった。全ての濃度で(100)面に形成した膜の方が低い抵抗率である。どちらの面も導電率は500 ppmから1, 000 ppmになると増加し、さらに2, 000 ppmになると減少する。高濃度の形成条件でドーピング濃度が減少したかの様な振舞いは、SとCとの化合物の形成があれば説明できるが、そのような物質はない。したがって、含有されたSは電子状態に影響を与えない形で(例えば粒界などに)、取り込まれているとも考えられる。

図5-8はB、Pを反応ガスへの仕込量でB/CおよびP/C = 100 ~

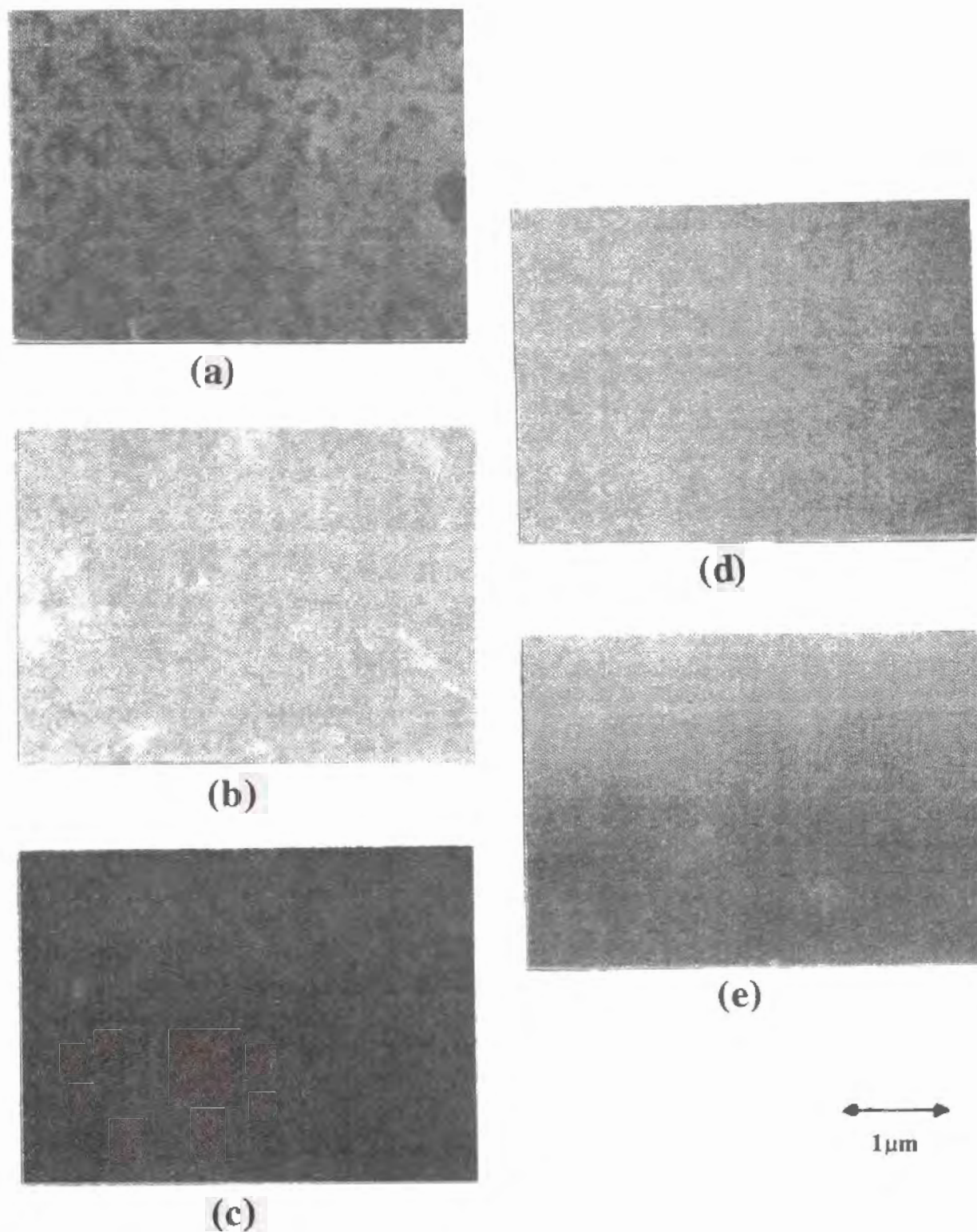


図 5 - 1 : (100) 面に形成した B、S、P、Cl、Se をドーピングしたエピ膜の表面の SEM 像

(a) B ドープ、(b) S ドープ、(c) P ドープ、
(4) Cl ドープ、(d) Se ドープ

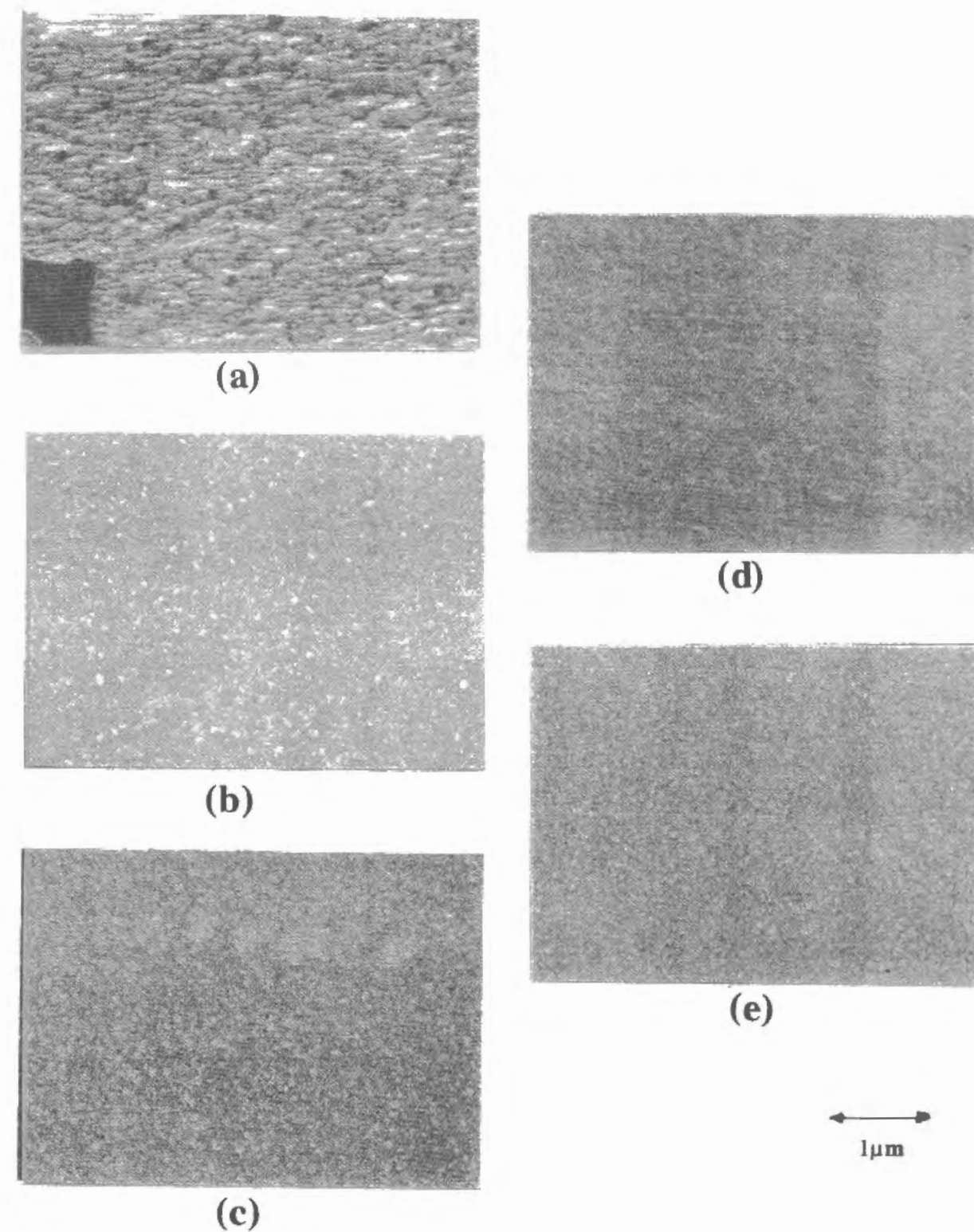
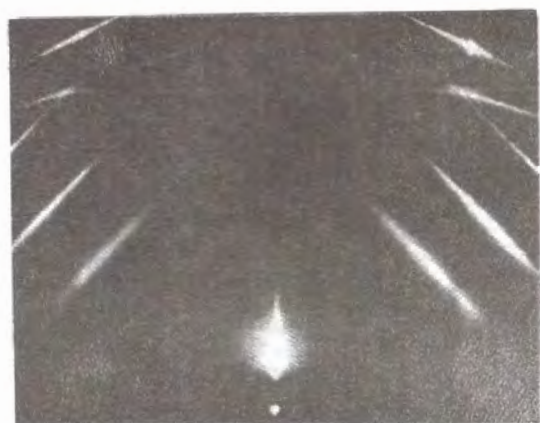


図 5 - 2 : (110) 面に形成した B、S、P、Cl、Se をドーピングしたエピ膜の表面の SEM 像

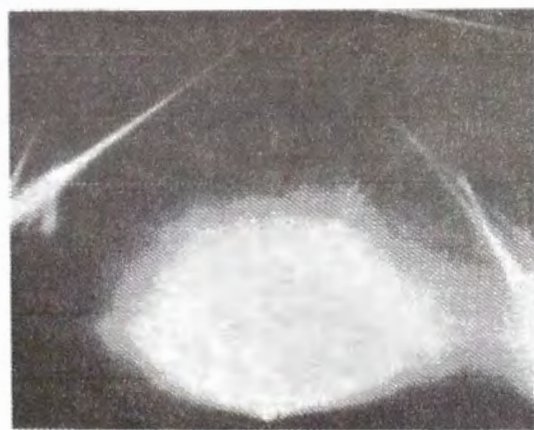
(a) B ドープ、(b) S ドープ、(c) P ドープ、
(4) Cl ドープ、(d) Se ドープ



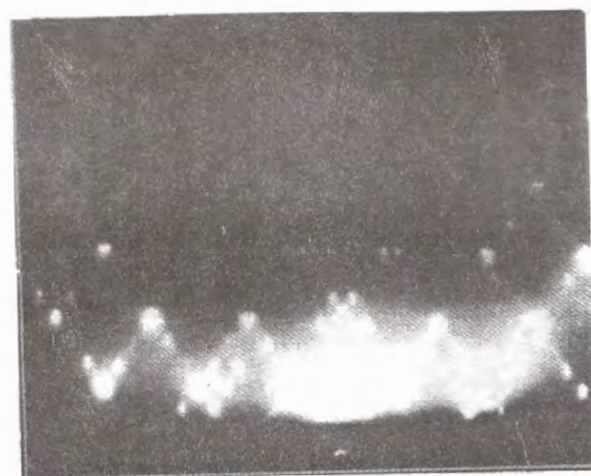
(a)



(b)



(c)



(d)

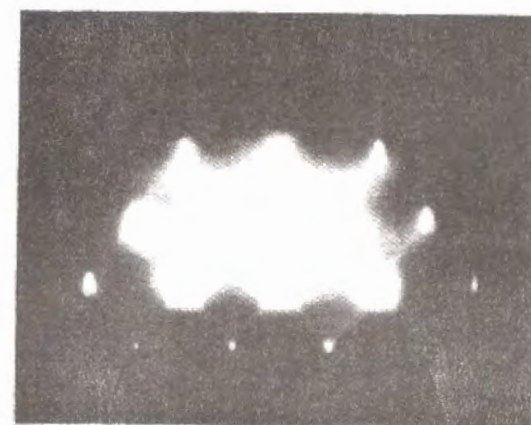


(e)

1 μ m

図 5 - 3 : 図 5 - 1 のサンプルの電子線回折像

(a) Bドーピング、(b) Sドーピング、(c) Pドーピング、
(d) Clドーピング、(e) Seドーピング



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

図 5 - 4 : 図 5 - 2 のサンプルの電子線回折像

(a) Bドーピング、(b) Sドーピング、(c) Pドーピング、
(d) Clドーピング、(e) Seドーピング

表5-1：各種ドーピング膜の導電率
(反応ガス中のドーピング元素/C = 1, 000 ppm)

ドーピング元素	導電率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
B	1.1×10^0
P	1.1×10^{-4}
S	6.5×10^{-3}
Cl	8.0×10^{-6}
Se	2.0×10^{-6}
As	測定不能
ノンドープ	測定不能

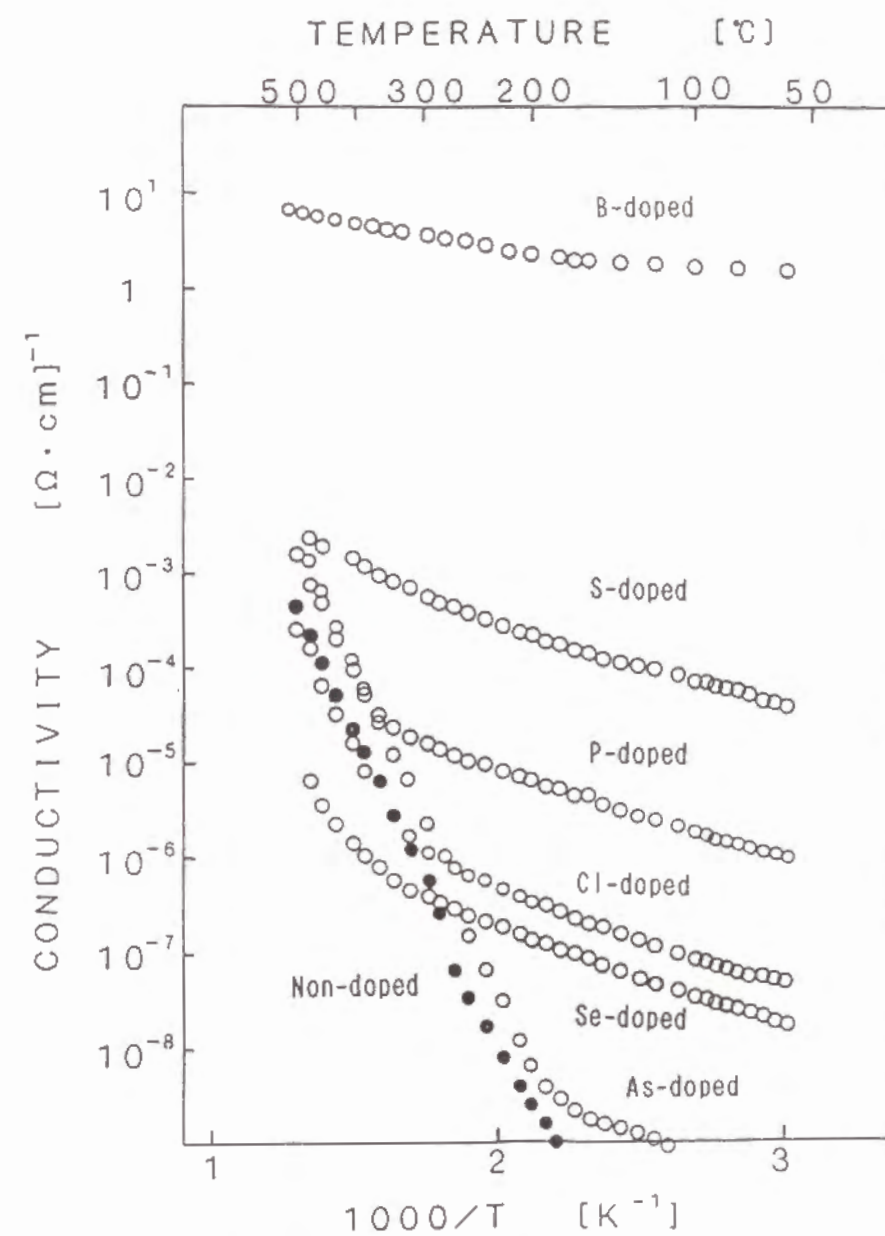


図5-5：(110)面へ形成した各種元素をドーピングしたエピ膜の導電率の温度変化

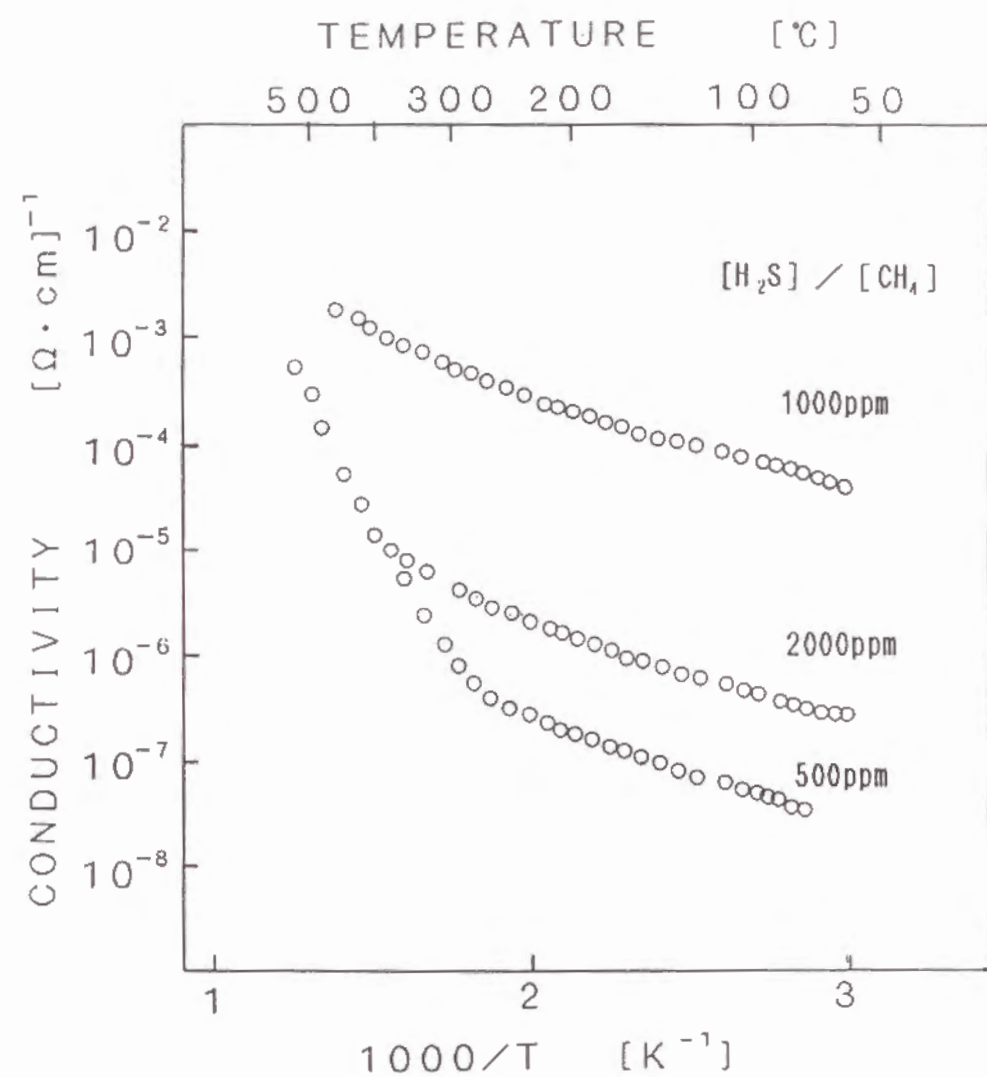


図 5 - 6 : (1 0 0) 面に形成した S ドープエピ膜の導電率の温度変化

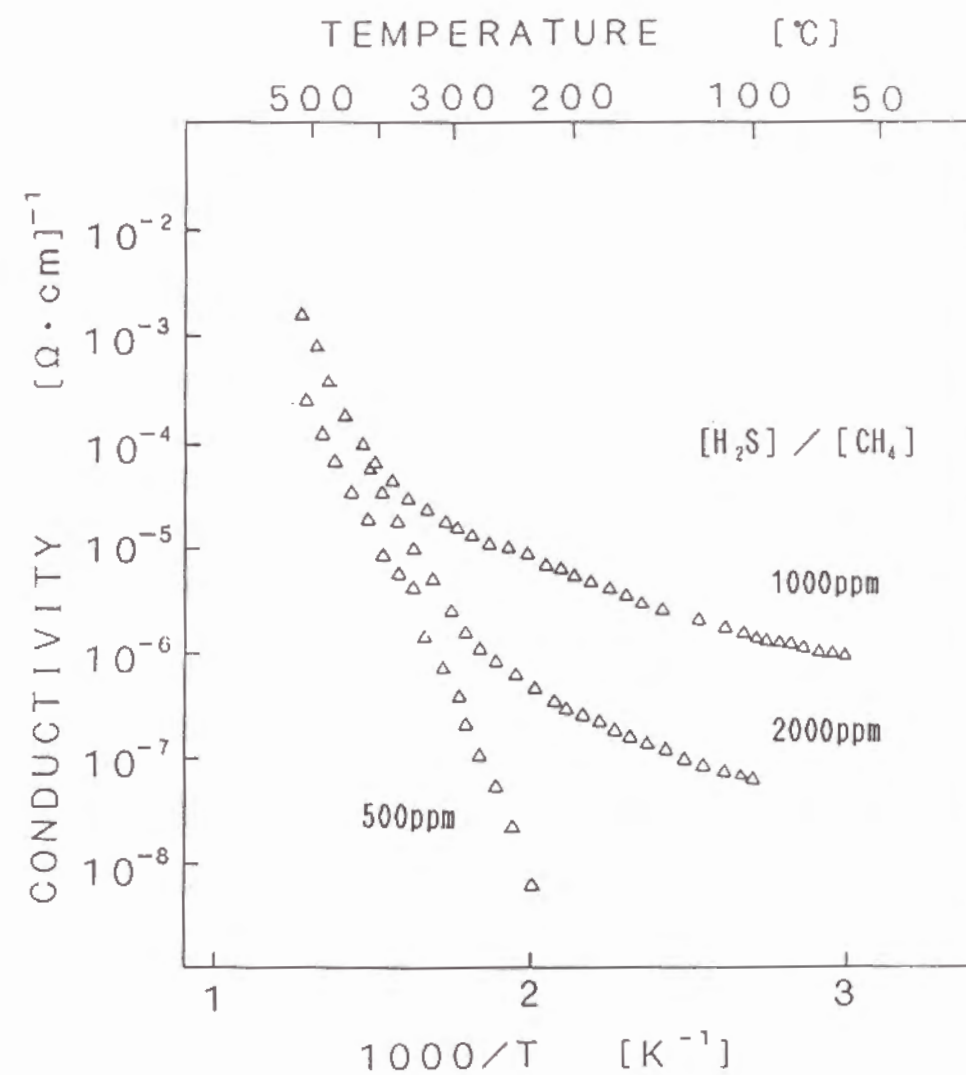


図 5 - 7 : (1 1 0) 面に形成した S ドープエピ膜の導電率の温度変化

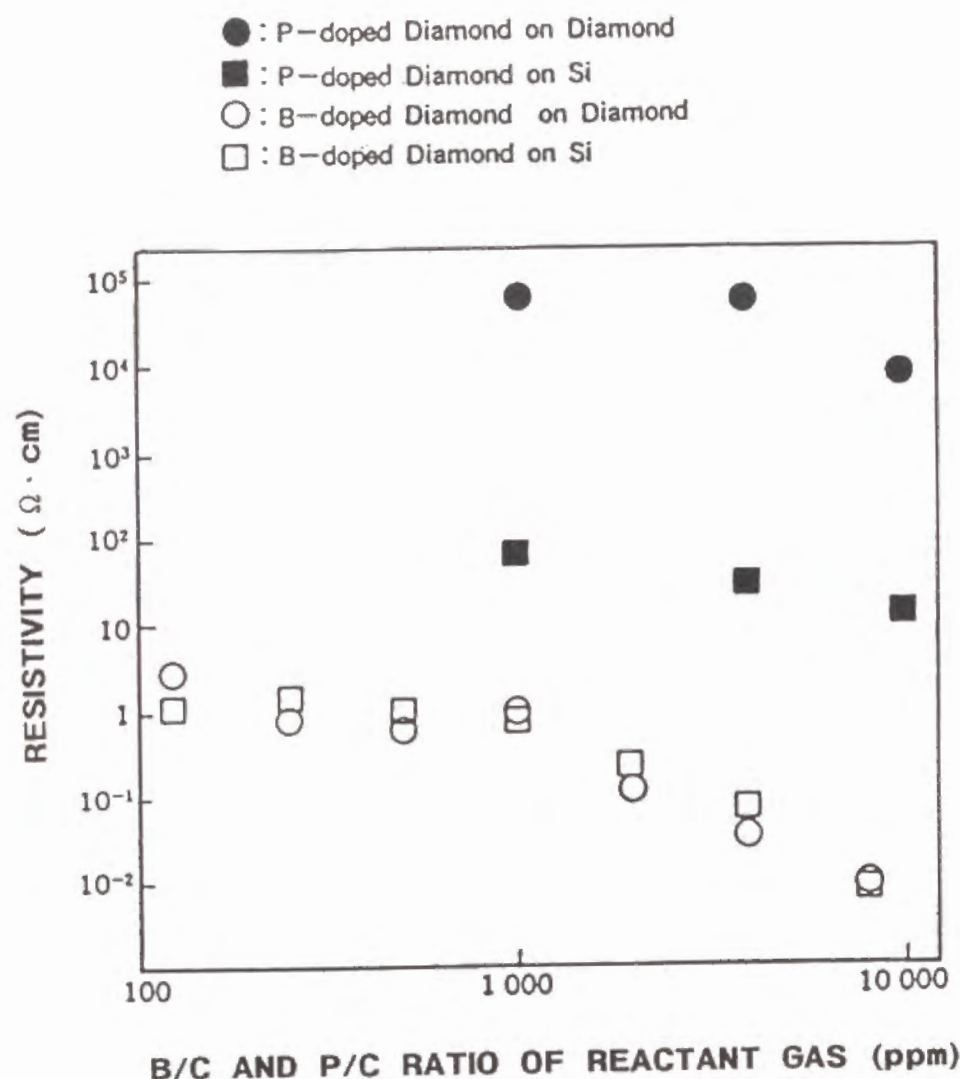


図 5-8 : B および P ドープしたエピ膜と多結晶膜の室温抵抗率と反応ガス中のドーパント濃度の関係

10, 000 ppm 混入したときのエピ膜および多結晶膜の抵抗率を示す。P ドーピングは 1, 000 ppm 以下では抵抗率が大きすぎて測定は不可能であった。B および P の混入量の増加によって抵抗率が低下することが分かる。B ドーピングでは多結晶膜とエピ膜との抵抗率の差は小さいが、P ドーピングでは両者の差は大きい。このことは多結晶への P ドーピングでは結晶粒内に P が入らず、粒界に遍在して導電率を上げているとも考えられる。P ドーピングでは $P/C = 10, 000$ ppm でも $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ という高い抵抗率であった。

図 5-9 は、(110) 面へ $B/C = 2, 000$ ppm、 $P/C = 500$ ppm を含む反応ガスから形成したエピ膜の、SIMS によるドーピング元素の深さ方向の分布を示す。各々の元素をイオン注入したサンプルを測定し、検量線を作製した。B/C 比 2, 000 ppm の B ドープエピ膜では $10^{20}/\text{cm}^3$ の B が観察され、その分布はきわめて均一であった。P/C 比 500 ppm の P ドープエピ膜では $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ の P が観測されたが、この場合も膜厚方向の分布は均一であった。

先にも述べたように、B 以外のドーピングによって低温での活性化エネルギーが 0.2 eV に一致しているところから、ドーパントは点欠陥を作りキャリアをトラップしていることが考えられる。P ドーピングでは多結晶膜の抵抗率が低いことから、P は粒界に偏析してダイヤモンド結合を壊し、ここで電気伝導が起こっているというモデルも考えられる。さらに高温での活性化エネルギーはノンドープ膜と同じ 1.1 eV に一致していることから、これも何かの欠陥に起因する伝導と考えられる。

各種のドーピングをしたエピ膜のホール効果を測定した。B ドープ膜では全てのサンプルで p 型との結果が出た。その他のドーピング膜ではどちらとも断定できない結果（ホール電圧が小さい）が大部分であった。しかし、P および S ドープ膜の一部では n 型との結果も出た。 $P/C = 1, 000$ ppm で形成した膜ではキャリア移動度 $280 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、キャリア密度 $8 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ の値が算出された。しかし、再現性がないことや抵抗率が高く測定が難しいことから、これらの結果を直ちに n 型の形成とすることは

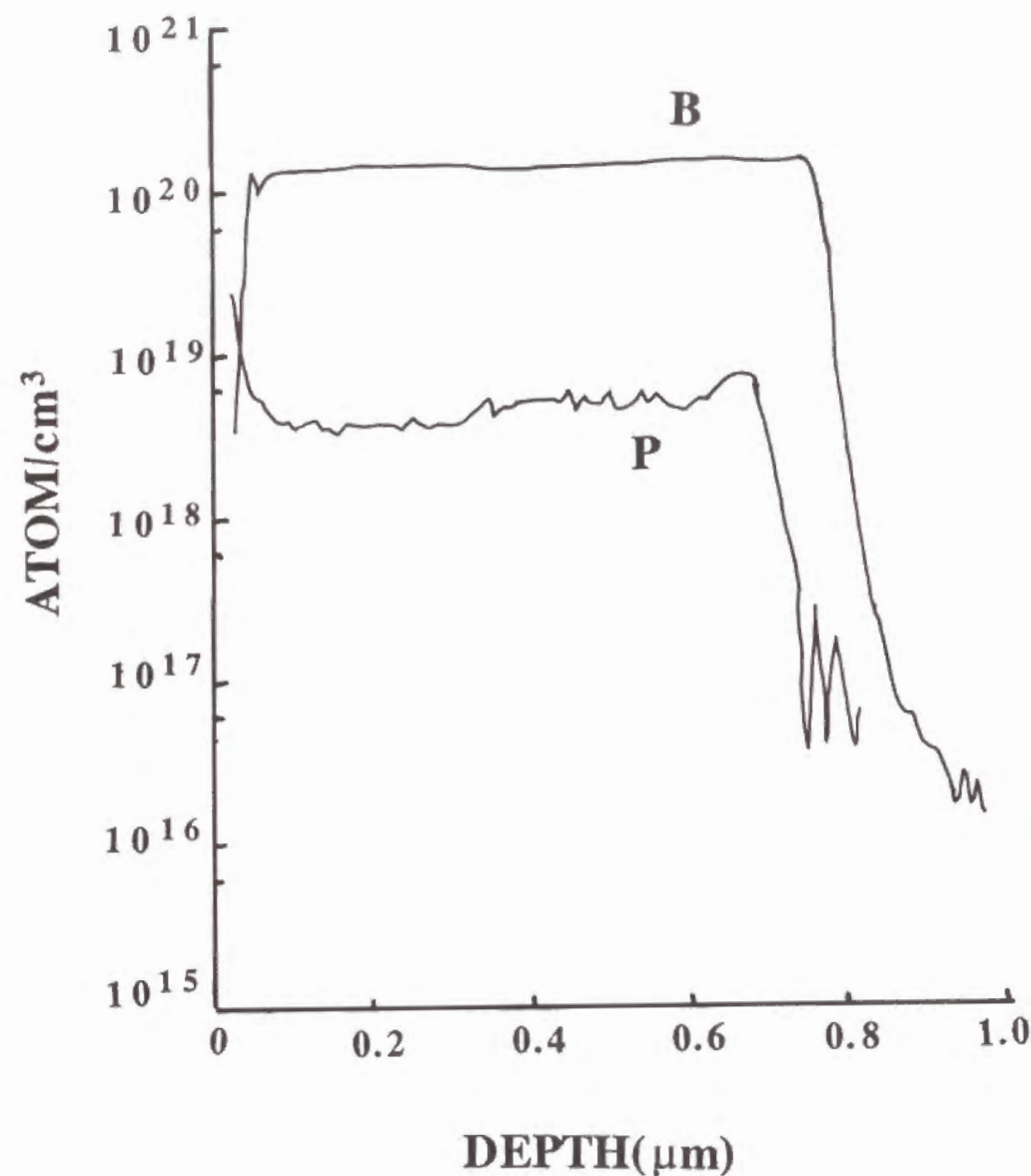


図 5 - 9 : B および P ドープエピ膜の B と P の S I M S による濃度分布測定結果

できないと考えられる。

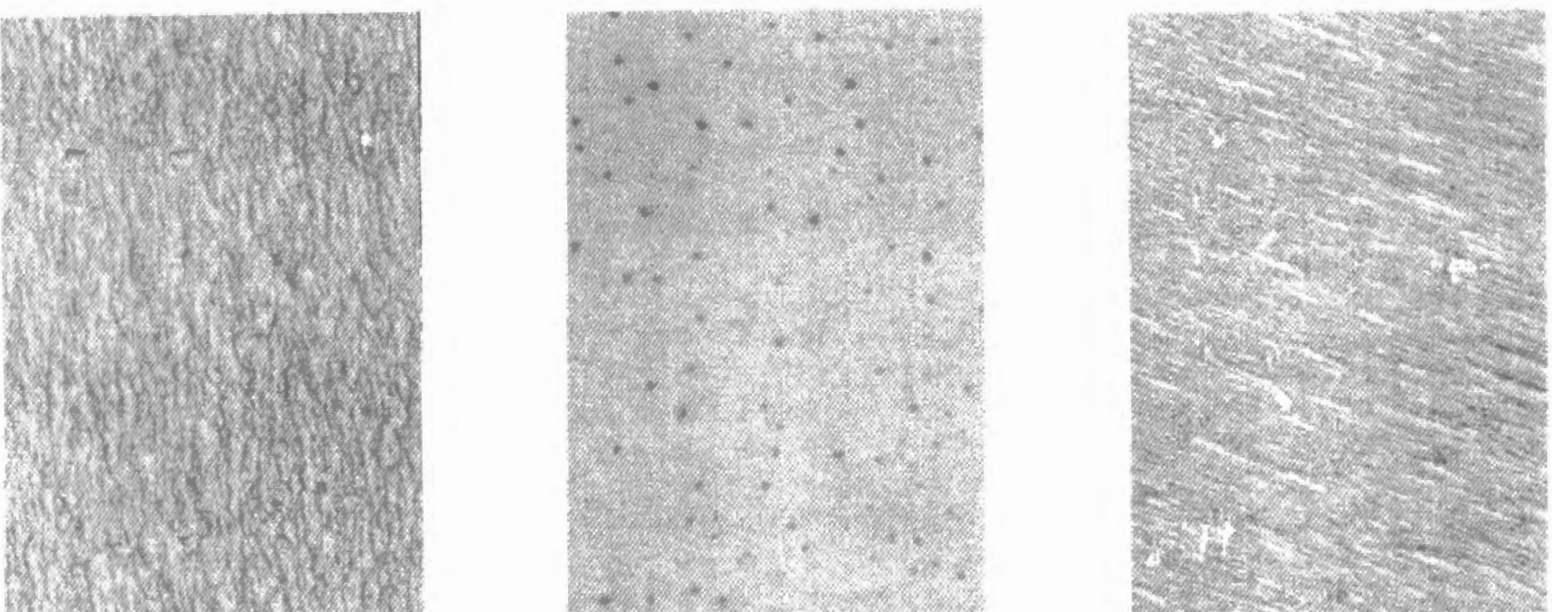
B 以外の元素をドーピングできないことは、ダイヤモンドの結晶の緻密さとの関係が考えられる。V 族元素のイオン半径はダイヤモンドの格子間距離より大きく、置換型原子として格子に組み込まれると発生する歪をダイヤモンドは吸収することが難しいと考えられる。従ってエピタキシャル成長中にこれ等の元素をドーピングすることができなかったと考えられる。他の元素のドーピングについては、イオン半径だけでは説明できず、欠陥などの導入を含めてドナーの形成が可能かを見たものである。本研究の範囲ではこの試みは成功しなかったと判断される。n 型半導体ダイヤモンドの作製は、幅広いデバイス作製のために重要な要件であるが、窒素以外の V 族元素ではドーピングは難しいと判断される。この解決には、欠陥との複合化などの新たな考え方を生み出す必要があると考えられる。

5 - 2 B ドープエピタキシャル成長膜への基板面方位・成長条件の影響

第 4 章で述べたごとくエピタキシャル成長層の特性は基板面方位や成長条件に影響されている。B をドーピングしたエピタキシャル成長膜においてもこれらの影響があると考えられる。

まず基板面方位の影響を検討した。この場合 4 - 1 の 2 つの形成条件で B_2H_6 を B / C 比で 1 0 0 p p m ガス中に混入した。図 5 - 1 0 は条件 1 で (1 1 1)、(1 0 0)、(1 1 0) 面に形成したエピ膜の S E M 像である。2 次電子の濃淡が生じるような表面の状態が見られるものの、表面粗さはノンドープ膜と同じように (1 0 0) 面が優れている。図 5 - 1 1 はこれらサンプルの反射電子線回折像である。(1 0 0) 基板のみで明瞭な菊池線が観察され、結晶性は最も良いと考えられる。図 5 - 1 2 は条件 2 で形成したエピ膜の表面 S E M 像である。図 5 - 1 0 と同じような傾向である。以上の結果から、4 - 1 で述べたノンドープエピ膜と同じように (1 0 0) 基板が表面状態や結晶性の最も良い B ドープエピ膜を形成できることを確認できた。

図 5 - 1 3、1 4 は (1 0 0) 面と (1 1 0) 面上で反応ガス中の B / C 比を 1 0 0、5 0 0、2, 5 0 0 p p m として形成したエピ膜の反射電子線回折像である。(1 0 0) 面ではいずれも菊池線が観察されるのに対し、



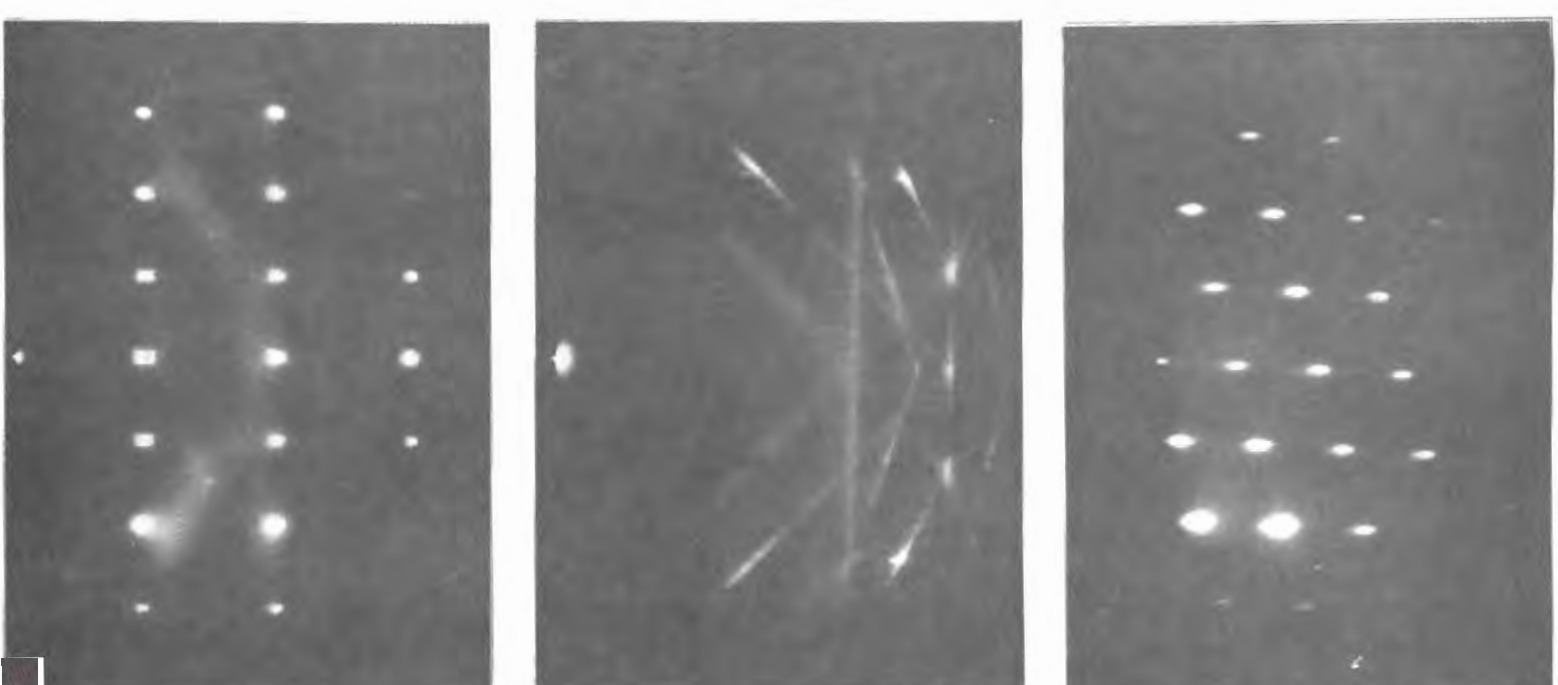
(a)

(b)

(c)

1μm

図 5 - 1 0 : 条件 1 で形成した Bz-PE 膜の表面 SEM 像
基板面方位 : (a) (111)、(b) (100)、
(c) (110)

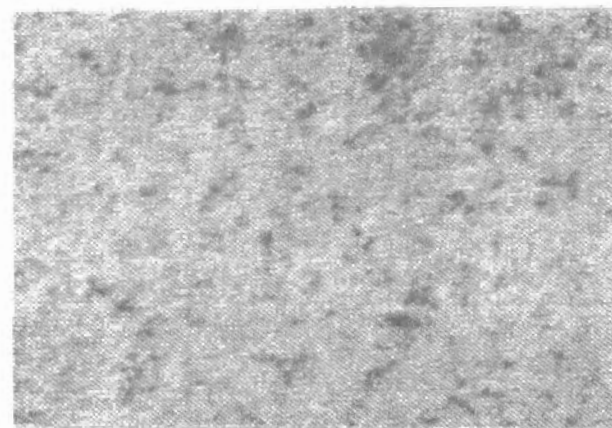


(a)

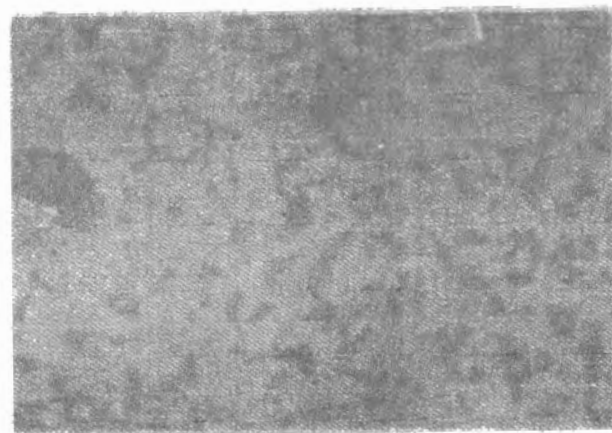
(b)

(c)

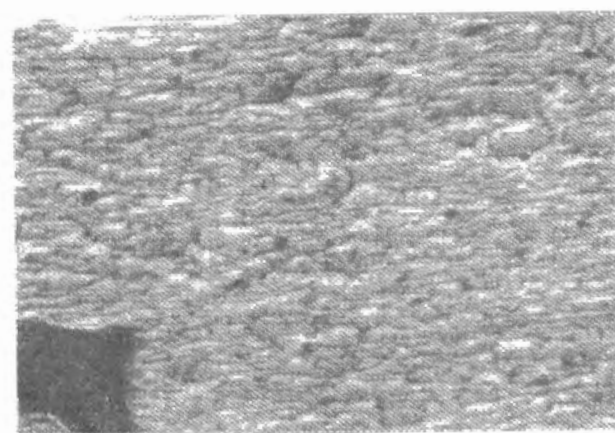
図 5 - 1 1 : 図 5 - 1 0 のサンプルの電子線回折像
基板面方位 : (a) (111)、(b) (100)、
(c) (110)



(a)



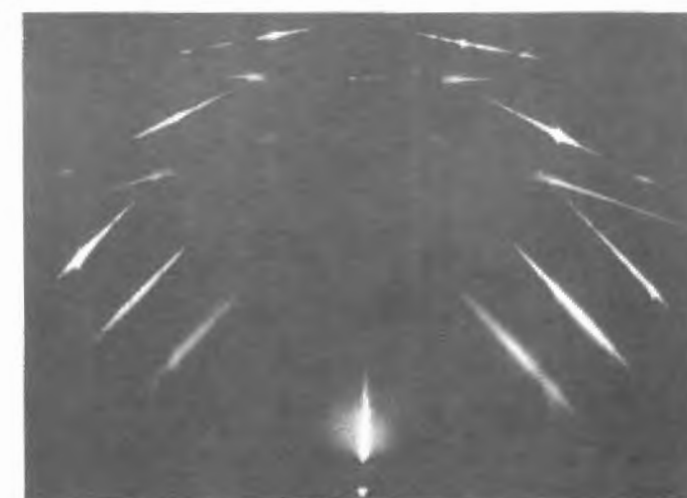
(b)



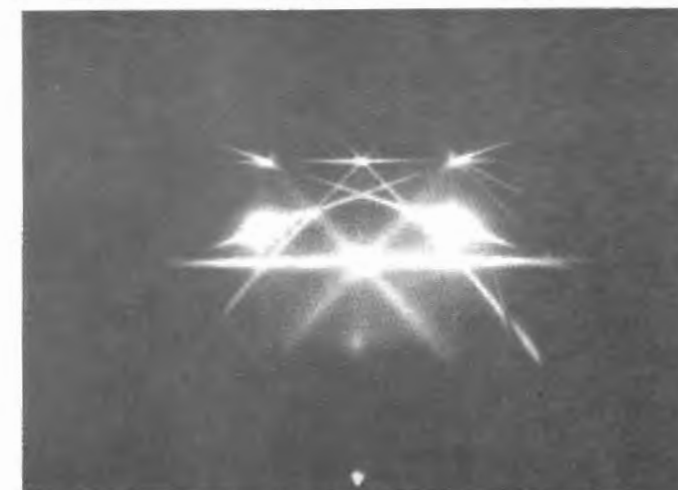
(c)

1 μm

図 5 - 1 2 : 条件 2 で形成した B ドープエピ膜の表面 S E M 像
基板面方位 : (a) (1 1 1) 、 (b) (1 0 0) 、
(c) (1 1 0)



(a)



(b)



(c)

図 5 - 1 3 : B / C 比 1 0 0 、 5 0 0 、 2 , 5 0 0 p p m で (1 0 0) 、
基板に形成したエピ膜の電子線回折像
B / C : (a) 2 , 5 0 0 p p m 、 (b) 5 0 0 p p m
(c) 1 0 0 p p m

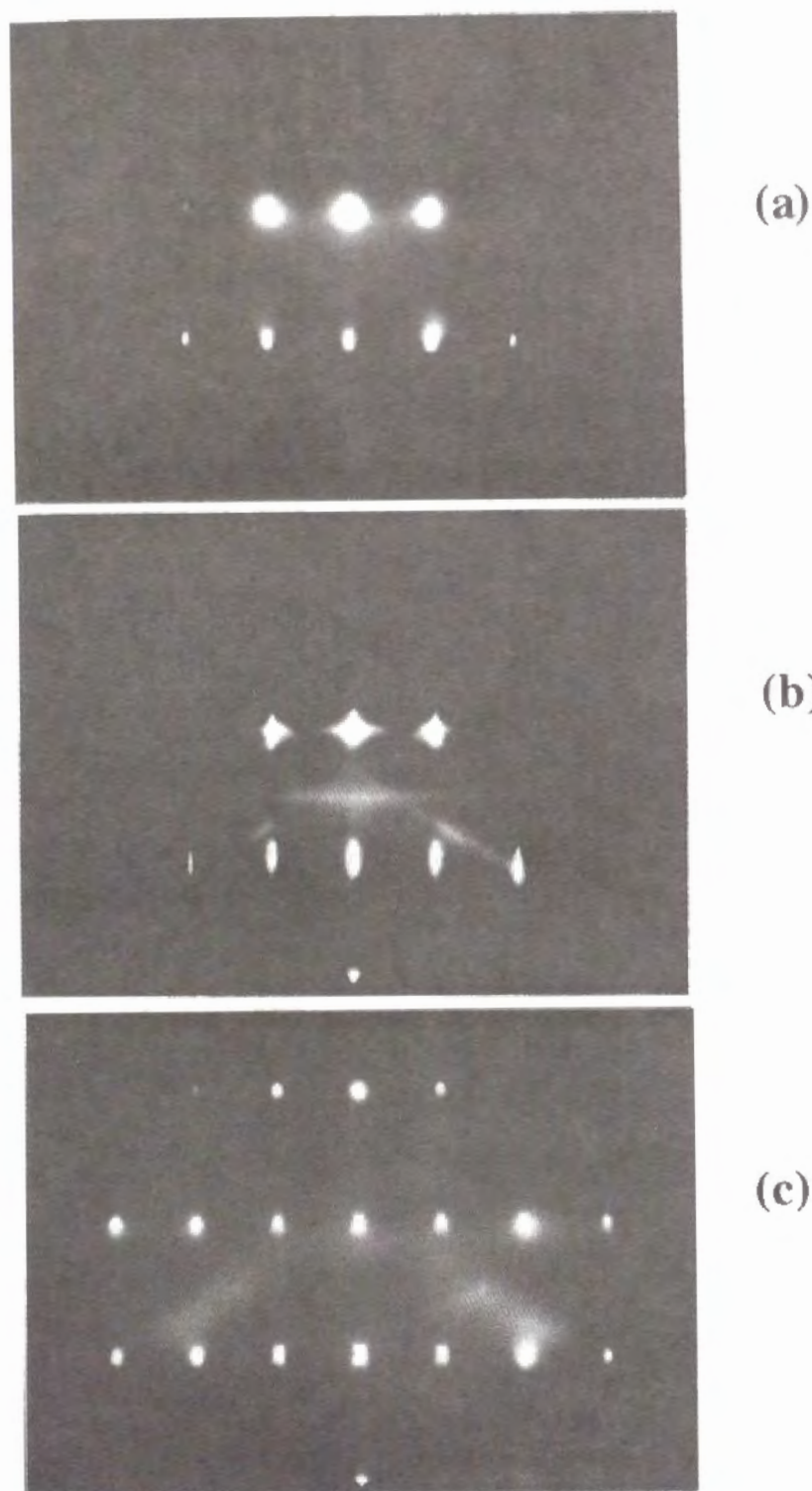


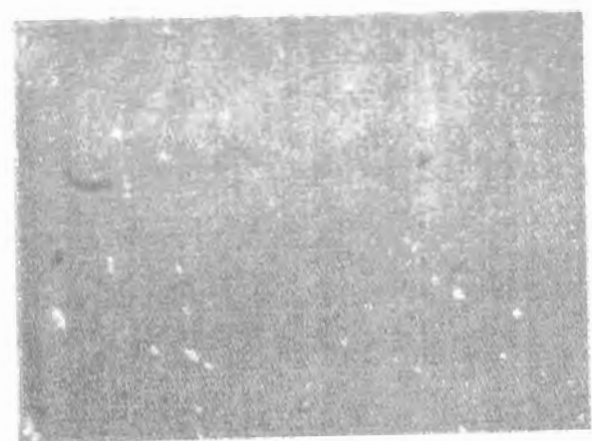
図5-14: B/C比100、500、2,500ppmで(110)、
基板に形成したエピ膜の電子線回折像
B/C: (a) 2,500ppm、(b) 500ppm
(c) 100ppm

(110)面ではすべてスポット状である。これらの結果からBの低濃度から高濃度まで(100)面の方が結晶性が優れていることが明らかとなった。

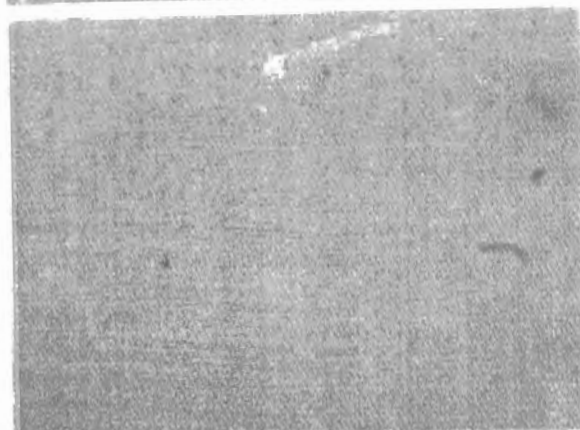
図5-15はマイクロ波パワー300W、メタン濃度2、4、6、8%の反応ガスから(100)基板に形成したBドーパエピ膜表面の光学顕微鏡写真である。ここでは B_2H_6 の H_2 に対する濃度を0.48ppmに固定した。この濃度はB/Cで表せば24ppm、12ppm、8ppm、6ppmである。表面の平滑性はメタン濃度が高い方が良い傾向がある。しかし、図4-7に示したノンドーパエピ膜のようにメタン濃度6%が最も平滑な表面とは明確に述べることはできない。図5-16はSi基板上に同条件で形成したBドーパ多結晶膜の表面SEM像である。このようにBドーピングによって多結晶膜でも結晶形態が図3-1に示したノンドーパ膜とは異なっている。すなわち、メタン濃度4あるいは6%で必ずしも(100)配向を示す正方形の結晶面が見られない。したがって、高メタン濃度で(100)成長が良好となり得る根拠はノンドーパと同様に論ずることができない。

図5-17は(110)面へ形成したBドーパエピ膜の光学顕微鏡写真である。ノンドーパの場合に比べて(100)面上のエピ膜との差異は明確ではない。しかし、(100)面に形成した場合に比べて全般的に突起物や研磨傷が明瞭に観察され、表面モフォロジーとしては劣っていると考えられる。

反応ガス中の B_2H_6 濃度とSIMSにより計測されたBドーピング量の関係を表5-2に示す。併せて反応ガス中のB/C比とエピ膜中のB/Cからドーピングの効率を算出し、表中に示した。ドーピング効率は B_2H_6 の濃度の減少と共に減少しているようである。Bは置換型元素としてダイヤモンドの格子に取り込まれる。一般に、原子径が異なる不純物の置換型固溶は、含有量の増加が格子歪を増加させ、結晶内の自由エネルギー大きくする。したがって、反応ガス中の不純物濃度が高いと、不純物の半導体結晶中への取り込み効率は低下すると考えられる。しかし、Bはイオン半径が炭素の原子半径より小さいことから、むしろB以外の不純物原子や結晶欠陥による格子歪を軽減することになるとも考えられる。 $10^{20}/cm^3$ という不純物濃度は



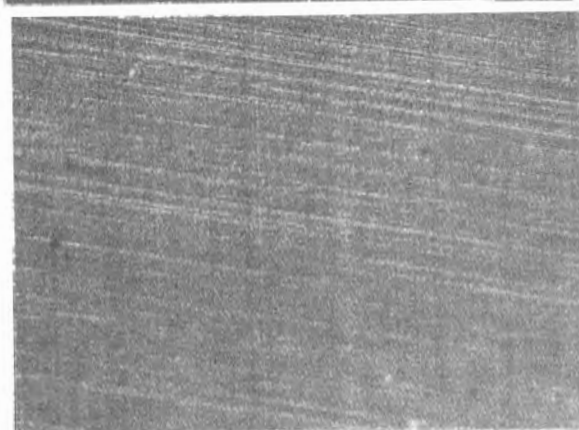
(a)



(b)



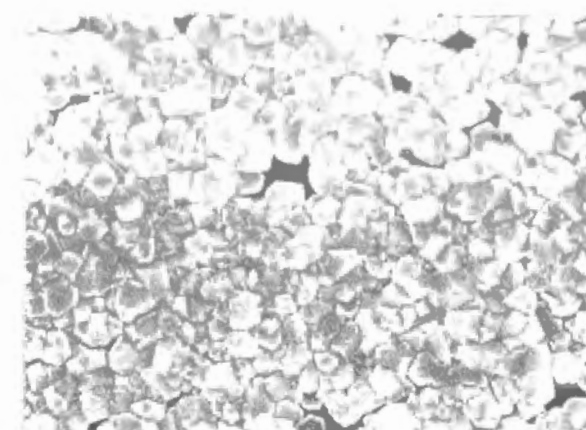
(c)



(d)

25 μ m

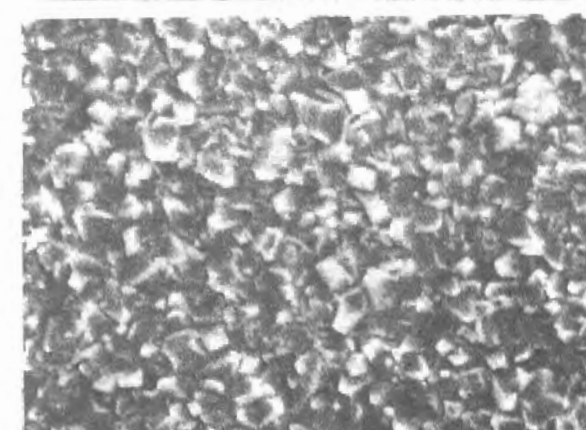
図 5 - 1 5 : (100) 基板上にメタン濃度 2、4、6、8 % で形成した
B ドープエピ膜の表面光学顕微鏡写真
メタン濃度 : (a) 2 %、(b) 4 %、(c) 6 %、(d) 8 %



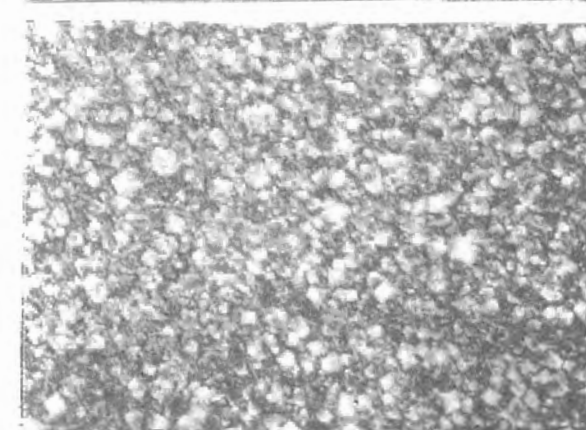
(a)



(b)



(c)



(d)

1 μ m

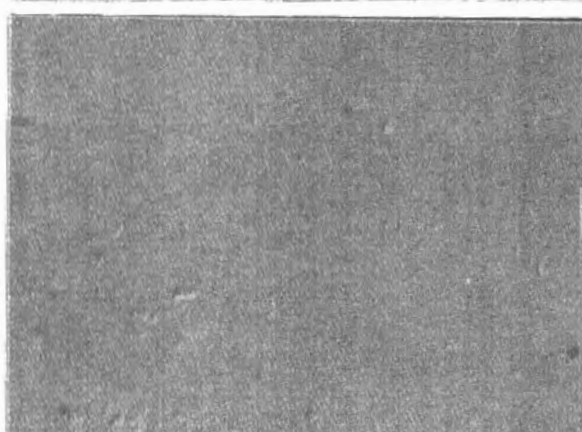
図 5 - 1 6 : Si 基板上にメタン濃度 2、4、6、8 % で形成した
B ドープ多結晶膜の表面 SEM 像
メタン濃度 : (a) 2 %、(b) 4 %、(c) 6 %、(d) 8 %



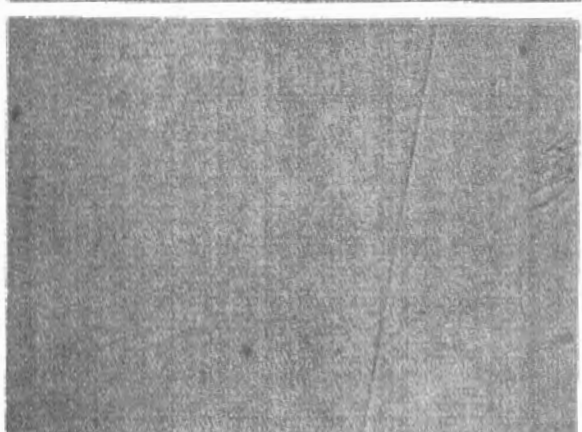
(a)



(b)



(c)



(d)

25μm

図 5 - 1 7 : (1 1 0) 基板上にメタン濃度 2、4、6、8 % で形成した
B ドープエピ膜の表面光学顕微鏡写真
メタン濃度 : (a) 2 %、(b) 4 %、(c) 6 %、(d) 8 %

S i や G e では報告されていない高い濃度である。ダイヤモンドは緻密な結晶をしていながら B に関してはこのように高濃度の固溶を許すということは、N 原子の固溶の場合と同じように 2 原子以上の塊での固溶などの機構も考える必要がある。

表 5 - 2 : B / C = 4 0、1 0 0、1、0 0 0 p p m で形成した
B ドープエピ膜の B 含有量と C に対するドーピング効率

反応ガス中の B / C (p p m)	B 含有量 (原子 / c m ³)	ドーピング効率 (%)
4 0	4×10^{17}	6
1 0 0	6×10^{18}	3 4
1 0 0 0	1×10^{20}	5 7

5 - 3 B ドープエピタキシャル成長膜の電気的な特性

B ドーピングエピタキシャル成長膜の電気的な特性を詳しく調査した。

(1 0 0) 基板へメタン濃度 1 % の反応ガス中の B 濃度を B / C 比で 1 0 p p m から 2 % まで変化させ作製した B ドープエピ膜の常温での抵抗率を図 5 - 1 8 に示す。B ドープエピ膜の抵抗率は B / C 比の増大と共に単調に低下している。

図 5 - 1 9 は、(1 0 0) と (1 1 0) 基板にメタン濃度 1 % の反応ガスから成長した B ドープエピ膜の導電率の温度変化を示したものである。反応ガス中の B / C 比が 2 0 と 1 0 0 p p m では温度変化の様子は基板面方位によってほとんど差が見られない。しかし、1、0 0 0 p p m では (1 0 0) 面上のエピ膜は温度上昇と共に導電率が大きく増加している。これ等の活性化エネルギーを表 5 - 3 に示す。このように B / C 比 1、0 0 0 p p m での活性化エネルギーが (1 1 0) 基板ではかなり低い。図 5 - 1 1 に示したように (1 1 0) 面では B ドープエピ膜も結晶性が (1 0 0) 面に比べて劣ることから、欠陥に起因するキャリアの活性化エネルギーが観察されていると

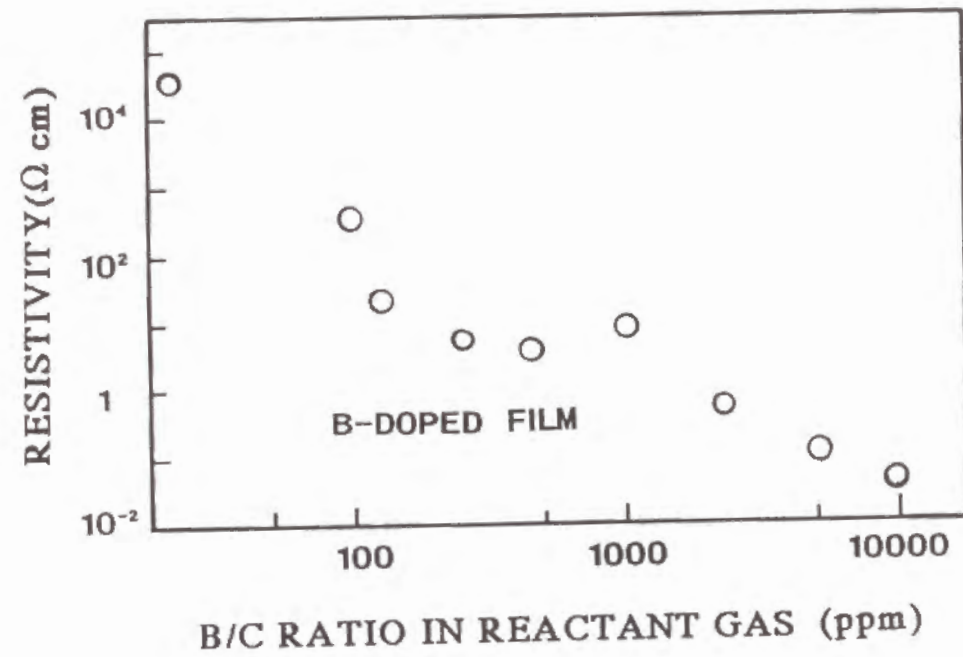


図 5 - 1 8 : B ドープエピ膜の抵抗率と反応ガス中のドーパント濃度との関係

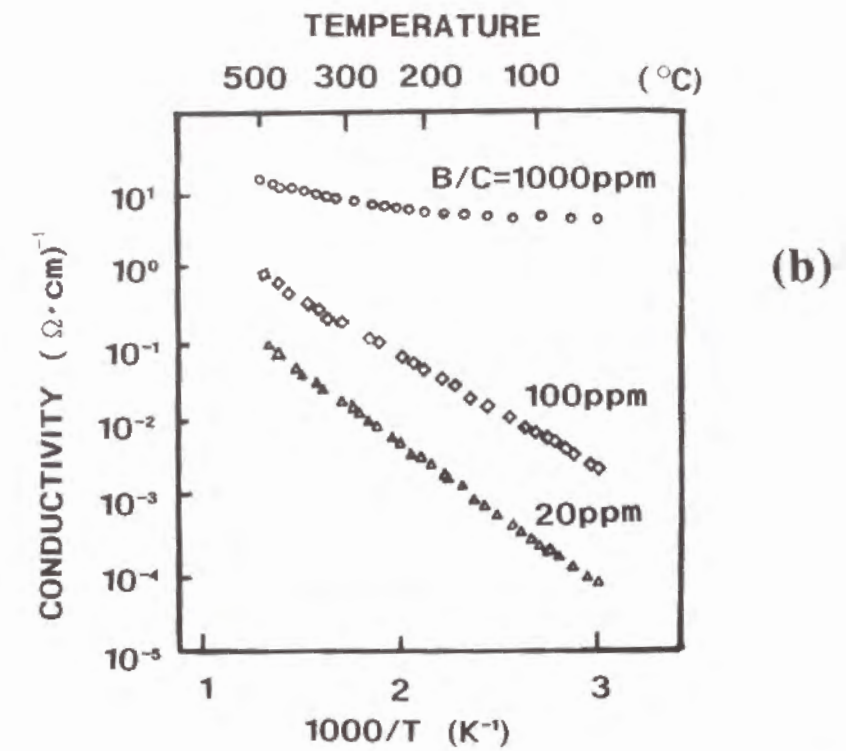
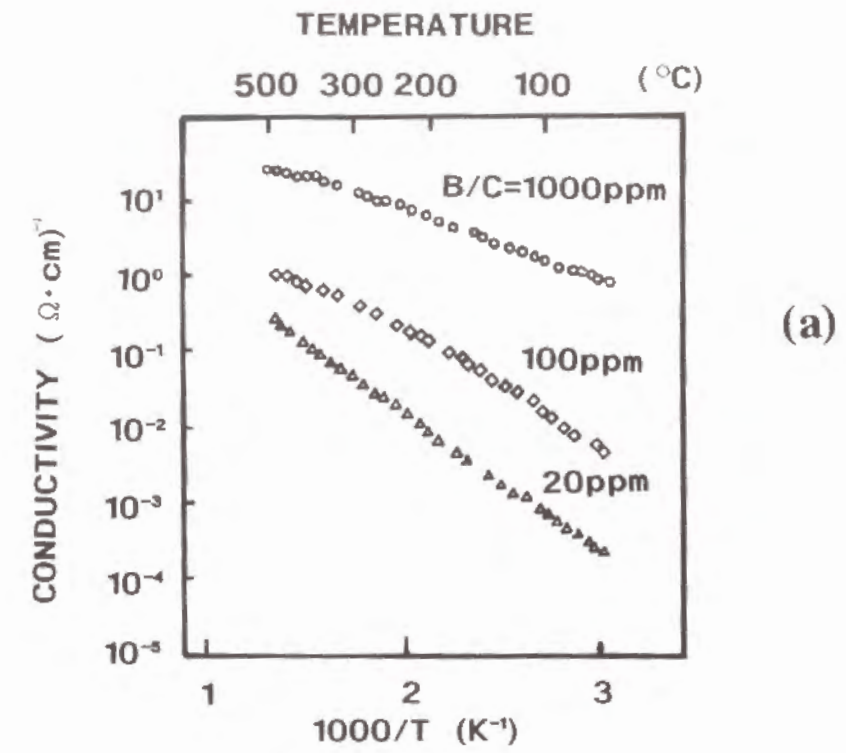


図 5 - 1 9 : (1 0 0) 、 (1 1 0) 基板上に形成した B ドープエピ膜の導電率の温度変化

(a) (1 0 0) 基板、 (b) (1 1 0) 基板

考えられる。

表5-3: Bドーパ膜の導電率の活性化エネルギー (eV)

反応ガス中の B/C比 (ppm)	基板面方位	
	(100)	(110)
200	0.43	0.43
1000	0.34	0.35
1,000	0.22	0.11

キャリアの凍結領域での活性化エネルギーは $E_a = E_A / 2$ (E_A : キャリヤ密度の活性化エネルギー、 E_A : アクセプターの活性化エネルギー) であるが、補償がある場合には $E_a = E_A$ の領域も考えなくてはならない。後者は低温側にあるが、飽和領域との境界温度を含めてこれらの遷移温度はドーピング濃度の影響がきわめて大きい。一般には高濃度であるほどこのような領域は高温側となる。さらに、高いドーピング濃度では縮退の影響をも考慮しなければならぬ。

ダイヤモンドについて以上のような領域の遷移温度を大まかに計算してみると以下のようなになる。これ等の遷移温度を決定しているのは真性キャリア密度であるが、以下の式で表される。

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} T^{3/2} \exp(-E_g / 2kT) \quad (5-1)$$

n_i : 真性キャリア密度、 N_c : 伝導帯の有効状態密度、

N_v : 価電子帯の有効状態密度、 E_g : バンドギャップ、

k : ボルツマン定数

ここで

$$N_c = 2 (2\pi m_n kT / h^2)^{3/2} \quad (5-2)$$

$$N_v = 2 (2\pi m_p kT / h^2)^{3/2} \quad (5-3)$$

m_n : 伝導電子の有効質量、 m_p : ホールの有効質量、

h : プランク定数

$E_g = 5.47 \text{ eV}$ 、 $m_n = 0.4 m_0$ 、 $m_p = 0.4 m_0$ として式(5-1)に代入すると、(5-4)式が得られる。

$$n_i = 1.2 \times 10^{15} T^{3/2} \exp(-3.2 \times 10^4 / T) \quad (5-4)$$

各領域の定義を以下のようにし、それぞれの遷移温度を算出する。

真性領域 $n_i > N_A - N_D$

飽和領域 $n_i \approx N_A$

凍結領域 ① $N_A > n_i > N_D$

② $N_A > N_D > n_i$

Bドーパエピ膜のアクセプターを補償するドナーとしては窒素がその候補として挙げられる。エピ膜の窒素含有量はSIMSの測定結果から $10^{17} / \text{cm}^3$ 程度含まれることが分かっている。また、真性領域は $N_A - N_D$ の5倍以上となる温度として、各々の領域の遷移温度は表5-4のようにまとめられる。

表5-4: 各種のアクセプター密度の半導体ダイヤモンドの真性領域、飽和領域、凍結領域の遷移温度(K)

A: 真性領域-飽和領域遷移温度

B: 飽和領域-凍結領域①遷移温度

C: 凍結領域①-凍結領域②

アクセプタ 密度 ($1/\text{cm}^3$)	A	B	C
10^{18}	2,175	1,995	1,775
10^{19}	2,495	2,265	1,775
10^{20}	2,915	2,610	1,775

以上の結果から600℃という測定温度域はいずれの場合にも凍結領域②に相当する。したがってBのアクセプター準位が活性化エネルギーとして示されなければならない。しかし、キャリアの活性化エネルギーは導電率ではなく、キャリア密度の温度依存性の活性化エネルギーである。図5-10、11で算出された活性化エネルギーは導電率の活性化エネルギーである。導電率はキャリア密度、移動度の関数で、以下の式で表される。

$$\sigma \propto \mu(T) * N_a(T) \quad (5-5)$$

後述するように移動度の温度依存性は単純なホノン散乱機構では表せないが、温度によって大きく変化する。さらに移動度のドーピング濃度依存性を無視することができない。キャリア移動度の温度依存性は後述するが、比較的高キャリア密度では500℃に近付くと移動度は極めて小さい値となる。 $10^{16}/\text{cm}^3$ 以上の高キャリア密度の膜での詳しいデータが得られておらず、さらに検討が必要である。一方、ドーピングが高濃度になるとバンドが縮退することも考慮する必要がある。

表5-5は異なるB/C比で作製したBドーピングエピ膜のキャリア密度・移動度の測定結果の一部をまとめたものである。

表5-5：各種ドーパント濃度で作製したBドーピングエピ膜のキャリア密度・移動度

サンプル No.	基板面方位	反応ガスB/C比 (ppm)	キャリア密度 (cm^{-3})	キャリア移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
73208	(100)	100	2.2×10^{14}	310
70612	(100)	200	1.1×10^{17}	85
72302	(100)	500	1.0×10^{17}	7.8
73207	(110)	100	2.9×10^{15}	4.9
72904	(110)	100	1.7×10^{16}	3.0

他の結果を合わせて図5-20にはキャリア密度とキャリア移動度の関係を示す。(100)と(110)では異なる直線上に、ほぼプロットされた点に乗っているのが分かる。同じキャリア密度では(100)面の方が移動度は大きいことは明らかで、先の結晶状態の観察結果と合わせると、

(110)面のエピ膜では欠陥の存在が移動度を小さくするというかたちで現れていると考えられる。(110)面ではドーピング量を減らしていてもこの図の最も高い移動度である、 $6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上の値は得られなかった。(110)面のエピ膜の移動度が低い理由としては、欠陥密度が(100)面のエピ膜より高くキャリア散乱の影響が大きいのか、(110)エピ膜の欠陥が(100)エピ膜より深いトラップ準位を形成して長い緩和時間と成っている等の理由が考えられる。(100)面上のエピ膜ではキャリア密度が $10^{13}/\text{cm}^3$ と小さい場合には移動度が $600 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ といった高い値も計測された。

図5-21はメタン濃度1%、B/C比20ppmの反応ガスから(100)面基板上へ形成したエピ膜のキャリア密度・移動度の温度変化を示す。この膜のキャリア密度は常温で $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ であるが、600℃では $10^{16}/\text{cm}^3$ となる。キャリア密度の活性化エネルギーは0.38eVである。この活性化エネルギーはCollins等が報告したIIbダイヤモンドの値と一致している。キャリア移動度は常温で $500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ あった。天然や人工合成の単結晶の報告値が $1,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上であることから、Bドーピングエピ膜はBドーピング単結晶に比べて結晶性の差があることも考えられる。高温になると移動度は次第に低下するが、600℃でも $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ もある。このように高温でも高い移動度が得られるところから、ダイヤモンドエピ膜が高温動作するデバイスの材料として可能性があることを示している。

図5-22は常温のキャリア密度が 9.1×10^{13} 、 2.4×10^{14} 、 $2.3 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ のエピ膜の移動度の温度変化を示す。高温では

$$\mu \propto T^{-1} \quad (5-6)$$

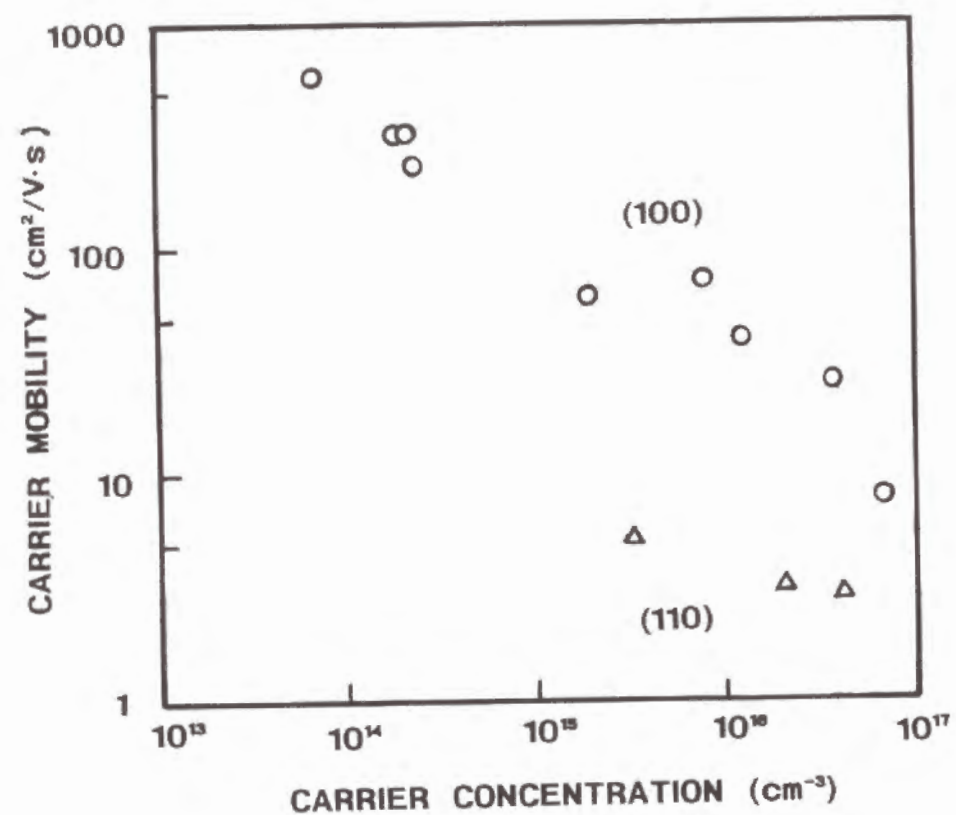


図 5 - 2 0 : B ドープエピ膜のキャリア密度と移動度の関係

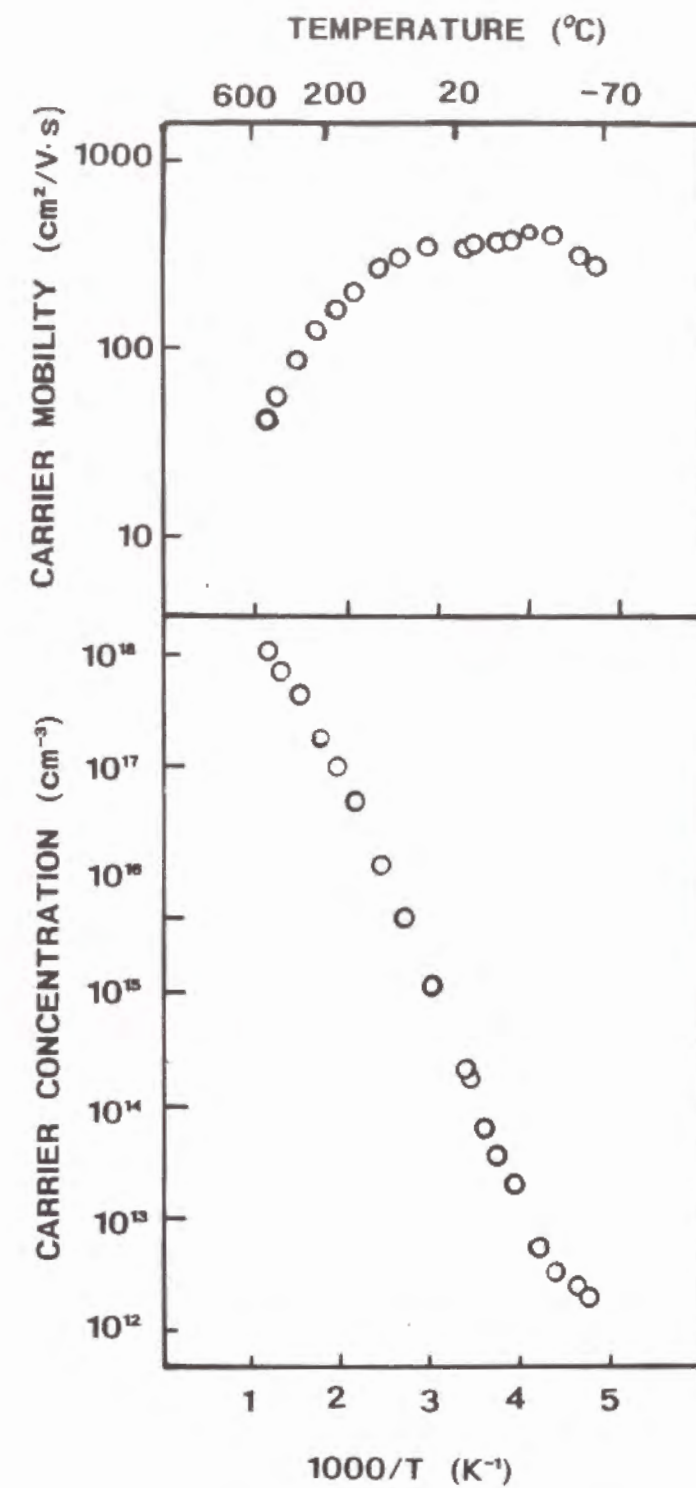


図 5 - 2 1 : B / C 比 2 0 p p m で (1 0 0) 面へ形成した B ドープエピ膜の
キャリア密度と移動度の温度変化

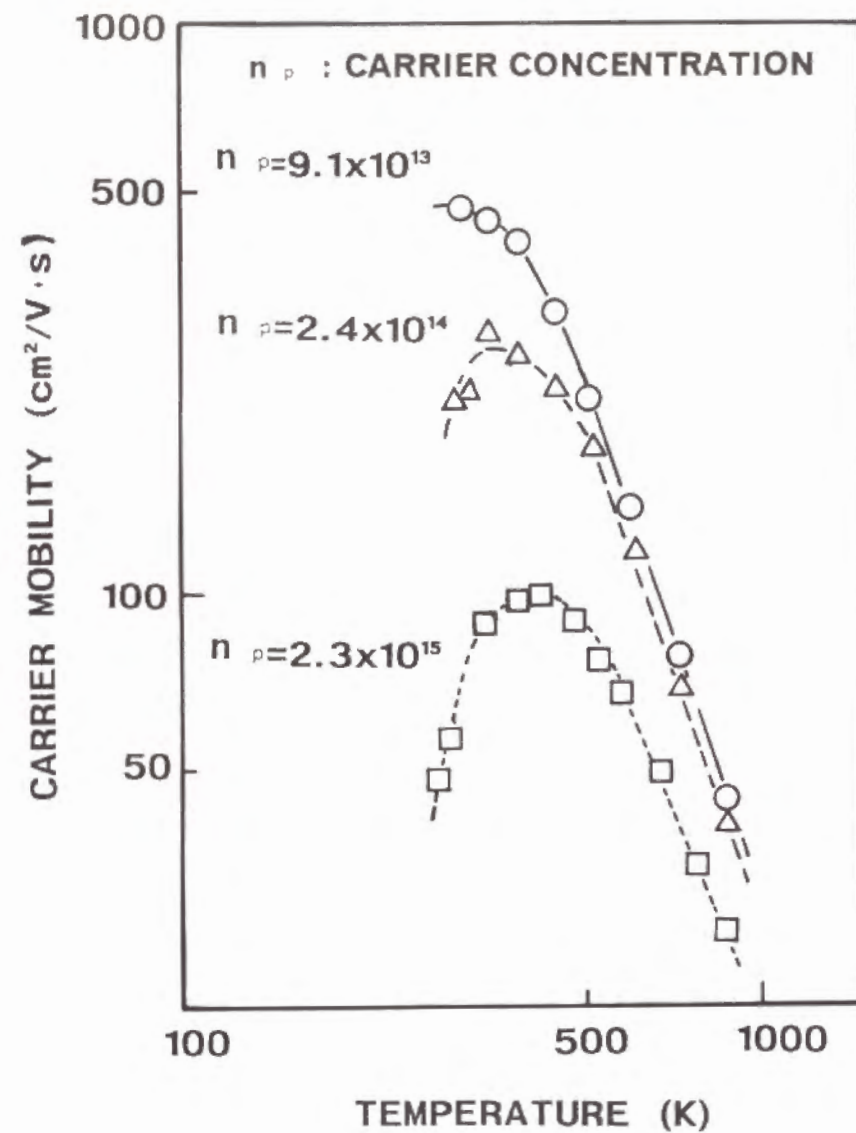


図 5-22 : 常温のキャリア密度が 9.1×10^{13} 、 2.4×10^{14} 、 $2.3 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ の B ドープエピ膜の移動度の温度変化

の関係が成り立ち、 s の値はそれぞれ 3.0、2.8、2.2 と算定された。 s 値は音響ホノン散乱の理論では 1.5 であるが、Si や Ge でも 1.5 とはならない。これは各種の散乱があるためと考えられている。

Collins は IIb ダイヤモンドを測定して s 値を 3.1 と 2.8 と報告している。1) 上記のようにキャリア密度の低い 2 つはこの報告と一致している。しかし、最もキャリア密度が高いサンプルでは、2.2 と小さい値となっている。これは散乱の機構が他の 2 つと異なっていると考えられる。

一方、低温での上述の関係からのずれは、キャリア密度の低い方が小さい。このずれはイオン化された不純物による散乱に起因しているが、その影響はキャリア密度の低い方が小さいことを示している。

キャリア密度が常温で $2.3 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ のサンプルでは、常温付近は上記と逆の傾きを示しており、その傾きからは以下の式の関係となっていた。

$$\mu \propto T^{-3.0} \quad (5-7)$$

イオン化不純物散乱は移動度には $T^{-1.5}$ に比例する関係を持つが、ここではこれよりも温度の影響が大きい。したがってダイヤモンド中のキャリアの輸送は他の散乱機構を考える必要がある。

5-4 B ドープエピタキシャル成長膜の光学的な性質

4-2-3 と同様に B ドープエピ膜のカソードルミネッセンスを測定した。マイクロ波パワー 300 W、メタン濃度 6 % で B/C 比 20 ppm の反応ガスから作製したエピ膜をサンプルとした。この膜はカソードルミネッセンス測定時の 20 kV の入射電子の浸透を考慮して 3 μm 以上の厚さとした。図 5-23 に示すスペクトルが得られた。このスペクトルは図 4-9 に示したバンド A とみられる。ピークエネルギーは 2.4 eV でノンドープのエピ膜のピークエネルギーよりは低い値となった。

Dean は IIb 型のダイヤモンドのカソードルミネッセンスは 2.8 eV にピークがあることを報告している。2) 図 5-24 は図 5-23 と同条件で測定した IIb 型ダイヤモンドのカソードルミネッセンスである。Dean の報告と同じように 2.8 eV にピークがある。

Yokota 等は CO と H₂ を原料ガスとするマイクロ波プラズマ CVD に

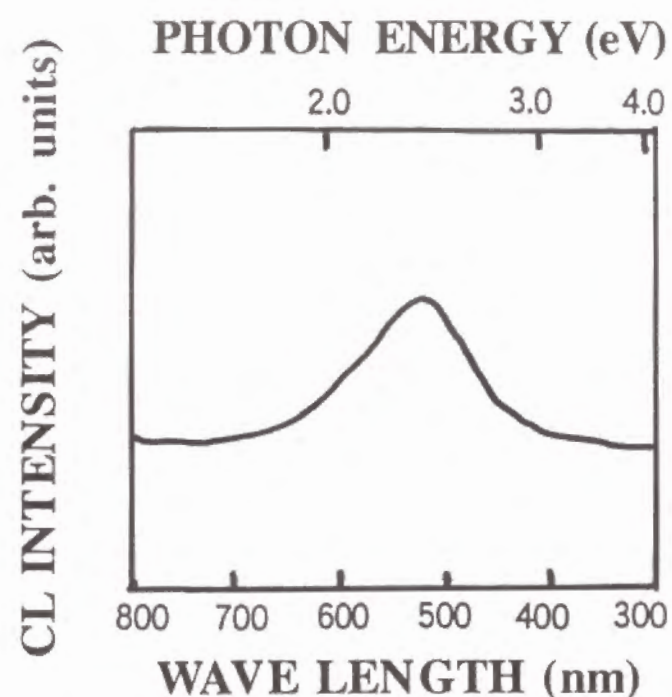


図 5 - 2 3 : B ドープエピ膜のカソードルミネッセンス

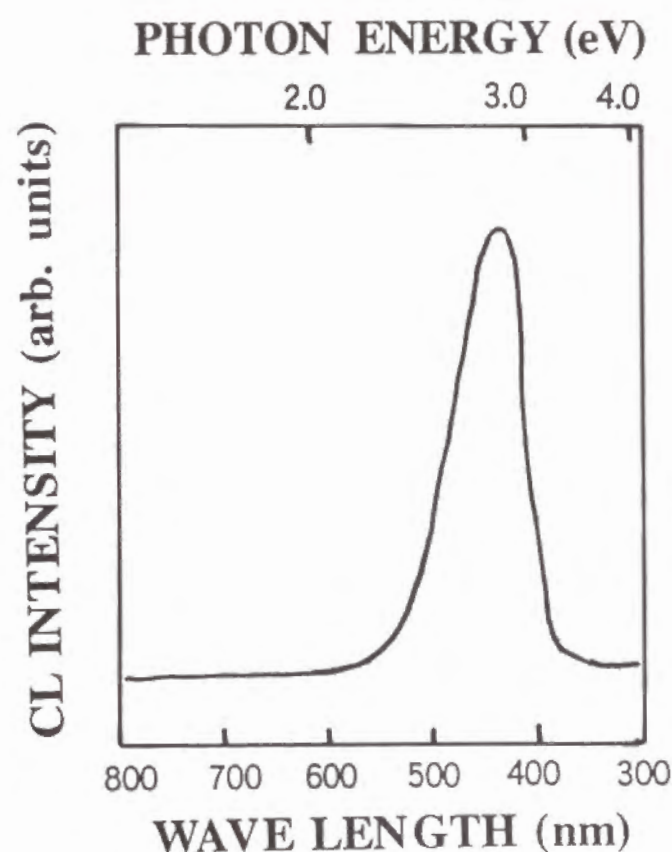


図 5 - 2 4 : II b ダイヤモンドのカソードルミネッセンス

よって B / C 比 2 0 0 p p m の膜から形成した多結晶膜のカソードルミネッセンスを測定し、バンド A のピークが 2. 4 e V にピークを持つことを報告している。同じ原料ガスから形成したノンドープの多結晶膜のバンド A は 2. 8 e V にピークがあることを示している。3)

本研究のエピ膜は基板面方位とは異なる粒子状結晶の生成が少なく、結晶性も優れていると考えられる。このような'単結晶'膜が、2. 8 e V でもなく、図 4 - 6 に示したメタン濃度 6 % で作製したノンドープエピ膜のピークである 2. 6 e V 付近でもなく、B ドープの多結晶膜と同じ 2. 4 e V にピークがあるカソードルミネッセンスを示すのは、気相合成によるダイヤモンド中に B が形成する準位あるいは欠陥が存在する可能性を示唆している。

ダイヤモンドの気相合成には活性な水素の存在が必須の要件となっているが、成長したダイヤモンド結晶へは水素の存在はほとんど問題にならないと考えられているが、半導体のように極微量の存在が影響する場合には影響があるとも考えられる。今井等は多結晶ダイヤモンド膜の赤外光透過を測定し、C - H 結合による吸収から見積られる水素の含有量を 5 0 0 p p m 程度と報告している。4) K a m o 等は、S I M S によって、多結晶膜の水素量が、反応ガスへの P H ₃ 等混合量の増加により増加するとの報告をした。5) ただし、B₂H₆ については水素の混入量は P H₃ に比べて小さいとしている。以上の報告は単結晶ダイヤモンドの場合ではないが、このような結果からみて水素がエピ膜にも混入している可能性も否定できない。

しかも、これまでの報告の B ドープ多結晶膜のピーク位置が B ドープエピ膜と一致しているところから、粒界の存在はバンド A のピーク位置には大きな影響を与えないと考えられる。したがって、多結晶膜でも結晶粒子内の電子状態に B 及び H が複合したセンターを形成しているとみられる。

5 - 5 まとめ

エピタキシャル成長膜へのドーピングについて検討した。通常に用いられるドーピング用のガスを用いて、ダイヤモンドエピ膜へのドーピングは可能である。P、S、Se、As、Cl 等はドーピングによる導電率の上昇は見られるものの、低温域では 0. 2 e V というドーピング元素にかかわらない

同じ活性化エネルギーを示し、結晶欠陥などのイオン化した不純物以外の要因によってキャリアが生成したとみられる。PおよびSを不純物としてドーピングしたエピ膜では、n型であるとの計測もされたが、再現性がなかった。

これ等に対してBについては反応ガス中への導入量で導電率を制御可能である。Bドープレピ膜はノンドープエピ膜と同様に、基板面方位は表面モロロジーや結晶性に大きな影響を与える。さらには電気的な特性にも影響を及ぼすことが分かった。また、メタン濃度6%とすることによって、基板面方位と異なった粒子状結晶の成長が少ない滑らかな表面が得られ、結晶性もよいエピ膜となる。

B/C比20 ppmで作製したBドープレピ膜は常温で $10^{15}/\text{cm}^3$ のキャリア密度、 $500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のキャリア移動度を持ち、 600°C では各々が $10^{18}/\text{cm}^3$ および $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ となる。活性化エネルギーは 0.38 eV で天然のIIbと同じである。しかし、カソードルミネッセンスによる評価ではバンドAを確認したものの、そのピークエネルギーは 2.4 eV と天然のIIbの 2.8 eV より低かった。したがってBドープレピ膜のバンドAは天然のIIbと全く同じものではないと考えられる。

参考文献

1) C. D. Clark, E. W. J. Mitchell and B. J. Paterson, Properties of Diamond, edited by J. E. Field (Academic Press, London, 1979), p23.

(該当の部分は A. T. Collinsが執筆)

2) P. J. Dean, Phys. Rev., 139, A588(1965).

3) Y. Yokota, H. Kawai and A. Hiraki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, 162, 231(1990).

4) 今井、藤森, 第3回ニューダイヤモンドシンポジウム講演予稿集, (ニューダイヤモンドフォーラム, 東京, 1990), p103.

5) M. Kamo, 2nd Int. Conf. on New Diamond Sci. and Tech., Washington D.C., 637, (1990).

第6章 Bドープレピタキシャル成長膜への金属の接触特性

ここまでの検討で明らかになったように、n型ダイヤモンドはエピタキシャル成長中のドーピングによっても確実に作製することはできなかった。トランジスタ等のデバイスを作製するにはpn接合の代わりにショットキー接触を使用することが考えられる。

本章では、まずBドープレピ膜へのオーミック接触としてTi電極を検討した。 450°C での蒸着により良好なオーミック電極が形成できることが判明した。

さらに、W、Au、Moを低温で形成し、I-V特性の非対象性を確認した。特にWは良好なショットキー接触を示すことが明らかとなり、整流性は 300°C まで維持されることを確認した。Wではn値は2.2で、理想的な接触特性とはなっていなかった。n値を1と仮定した時の障壁高さは 1.65 eV であった。

一方、Alによってもショットキー接触は形成され、この特性がエピ膜の形成時のメタン濃度による表面粗さによって影響を受けることも確認した。Alの場合にはメタン濃度6%から作製したエピ膜では、メタン濃度1%から作製したエピ膜に比べ4桁も高い整流性を示した。

6-1 オーミック接触の形成

Tiは第2章にも述べたように基板温度 450°C の真空蒸着(形成圧力は $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 以下)で形成した。

図6-1は、(100)基板上に、メタン濃度1%、B/C比100 ppmの反応ガスから形成した厚さ $0.5 \mu\text{m}$ のBドープレピ膜への、Ti電極の常温での接触特性である。良好な対称性を示しておりオーミック接触を形成していると判断できる。

このオーミック性を詳しく検討するために、Bドープレピ膜に $0.2 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ の電極を電極間距離を 0.5 から 1 mm に変えて形成した。そ

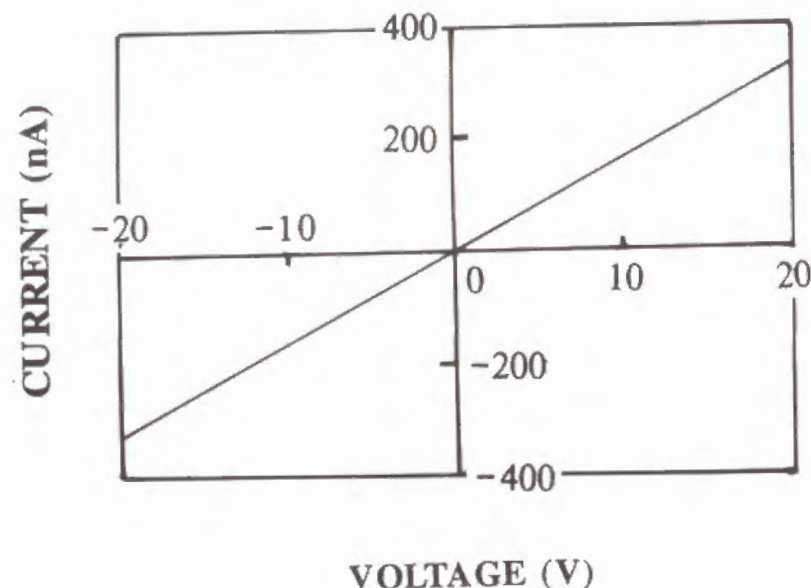


図 6 - 1 : B / C 比 1 0 0 p p m で形成した B ドープエピ膜への
Ti 電極の接触特性

それぞれの電極間距離で抵抗値をプロットすると図 6 - 2 の実線のようにになった。抵抗値は電極間距離に比例しており、オーミック接触としては良質であることを示している。距離が 0 の外挿点はほぼ 0 k Ω である。この計測では正確な値を示すことはできないが約 1 0 Ω とすると、面抵抗は $3 \times 1 0^{-2} \Omega \text{ cm}^2$ となる。この値は Si 等で用いられているオーミック電極の特性に比べて 4 桁ほど異なるきわめて大きな値である。

一方、基板を加熱せずにこの電極を蒸着した場合には破線のような抵抗値になった。この抵抗も直線には乗っているものの、距離 0 の外挿点は 3. 5 k Ω あり、面抵抗は 1 0 $\Omega \text{ cm}^2$ というきわめて大きい値となる。このように基板加熱を行うことは面抵抗を低減させるために必要と考えられる。面抵抗の評価はさらに小さい電極間距離として、正確な距離 0 の外挿点を求める必要がある。本研究では 2 m m x 1. 5 m m という小さい基板を使用しているので、この上に小さな電極を形成するための技術的な改良が必要である。

バンドギャップの大きいダイヤモンドでは、p 型半導体の仕事関数はほとんどの金属の仕事関数よりも大きい。したがって、p 型のダイヤモンドへはほとんどの金属がショットキー接触を形成すると考えられる。Ti では良好なオーミック接触が得られたが、このような検討は既にいくつか報告されている。Rodgers 等は 1 2 % の Ti を含む Cu - Ag 合金によりオーミック接触ができると報告している。1) Collins 等は 9 0 % Au - 9 % Ta - 1 % Al の合金でオーミック接触が形成できることを報告している。2) 以上のような報告は II b ダイヤモンドへのこれらの金属の溶融といった手法で形成されていたが、その合金構成の中に Ta や Ti 等の炭化物を形成しやすい金属を含んでいる。したがって、ダイヤモンドと金属の反応によって炭化物を形成し、これを媒介とした接触が、オーミック接触となると考えられる。

本研究では基板温度を 4 5 0 $^{\circ}\text{C}$ とする通常の薄膜形成プロセスで比較的良質なオーミック接触が得られた。多結晶ダイヤモンド膜へのオーミック接触の形成については最近いくつかの報告が成されている。イオンミキシングによって Si とダイヤモンドの間のオーミック接触をした報告や、3) ArF レーザによる表面処理によって黒鉛化してこれをオーミック接触とした報告も

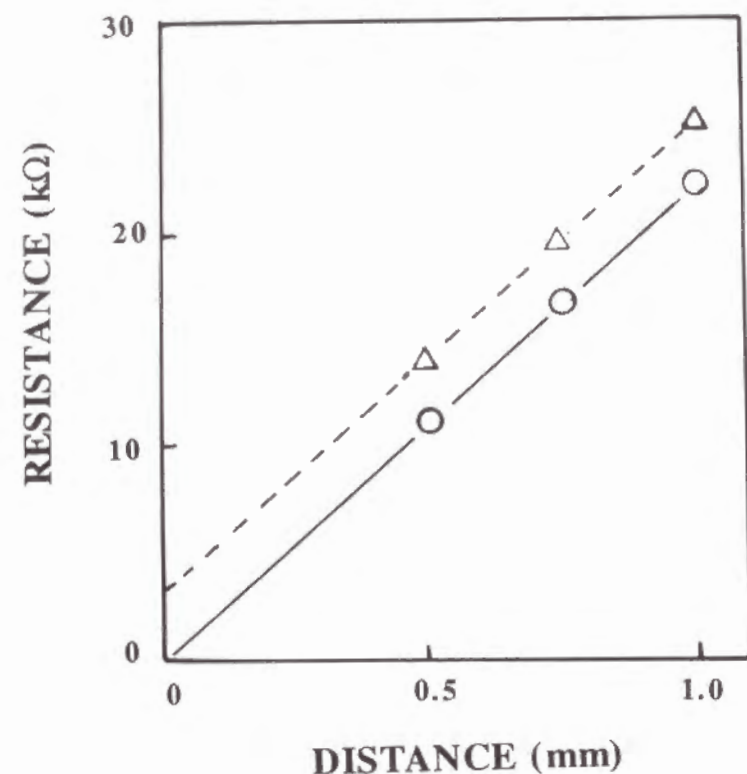


図 6-2 : B ドープエピ膜上に距離を変化させて形成した Ti 電極間隔と抵抗値の関係
○ ; 450℃で電極を形成
△ ; 室温で電極を形成

ある。4)

電気的特性を評価する場合にプローバーによって電極への接続を取ることが通常行われる。この場合に Ti には強固な酸化皮膜が形成され易いので接続に不安定が生じる。これを避けるには Au を表面物質にすることが考えられる。しかし、高温での計測を行う場合には、Ti と Au が 340℃ 以上で反応して Au₃Ti 等の金属間化合物を形成し、抵抗変化を生じる。これを回避するために Au と Ti の化合を防ぐ物質を置くことが考えられる。この材料としては Mo が適当であることを確認した。したがって本研究の高温での電気的特性の測定には Au / Mo / Ti の 3 層構造の電極をオーミック電極とした。

6-2 ショットキー接触の形成

6-2-1 W、Au、Mo 電極の接触特性

ショットキー接触の形成のために Au、Mo、W 膜を B ドープエピ膜上へ形成してその特性を評価した。B ドープエピ膜は、(100)、(110) 基板上にメタン濃度 1%、B/C 比 100 ppm の反応ガスから形成した。Au、Mo は真空蒸着で 10^{-4} Torr の雰囲気中で形成し、W は RF マグネトロンスパッタリングで 0.2 Torr の Ar 雰囲気から作製した。形成温度はいずれも常温としたが、EB 蒸発源やプラズマからの輻射熱で 100℃ 程度までの上昇はあったと考えられる。これらの電極特性は常温では大気中で、高温では真空中で測定した。

図 6-3、4、5 は 500 μm φ の Au、Mo、W 電極の常温での (100) 面に形成したエピ膜への接触特性を示す。いずれも非対称の I-V 特性を示しており、非オーミック性接触とみられる。Au と W では逆方向電流 (正バイアス) は順方向電流 (負バイアス) の 1/100 と 1/1,000 のスケールで示してあり、きわめて小さい逆方向電流であり、整流性は優れている。

図 6-6 には (110) 面に形成した B ドープエピ膜と W の接触の特性を示した。図 6-5 と比較すると明らかなように、(110) 面に形成した B ドープエピ膜ではほとんど整流性を示さず、オーミック接触に近い I-V 特

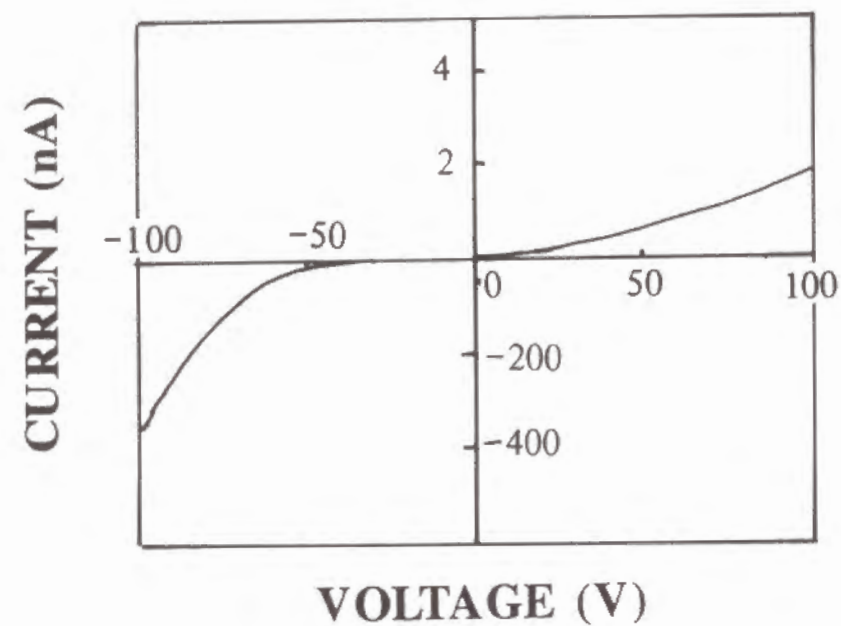


図 6 - 3 : (1 0 0) 面へ成長した B ドープエピ膜への A u の接 触 特 性

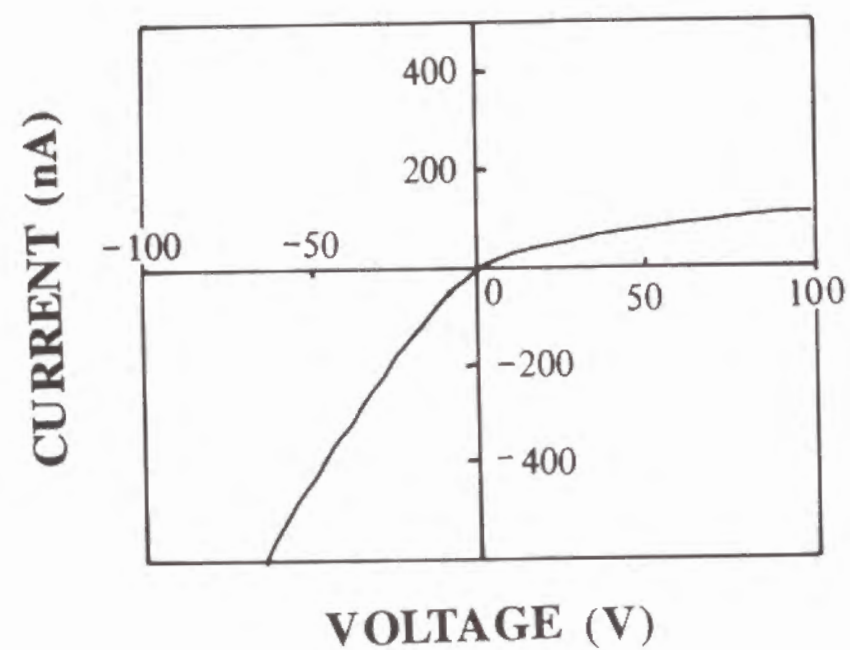


図 6 - 4 : (1 0 0) 面へ成長した B ドープエピ膜への M o の接 触 特 性

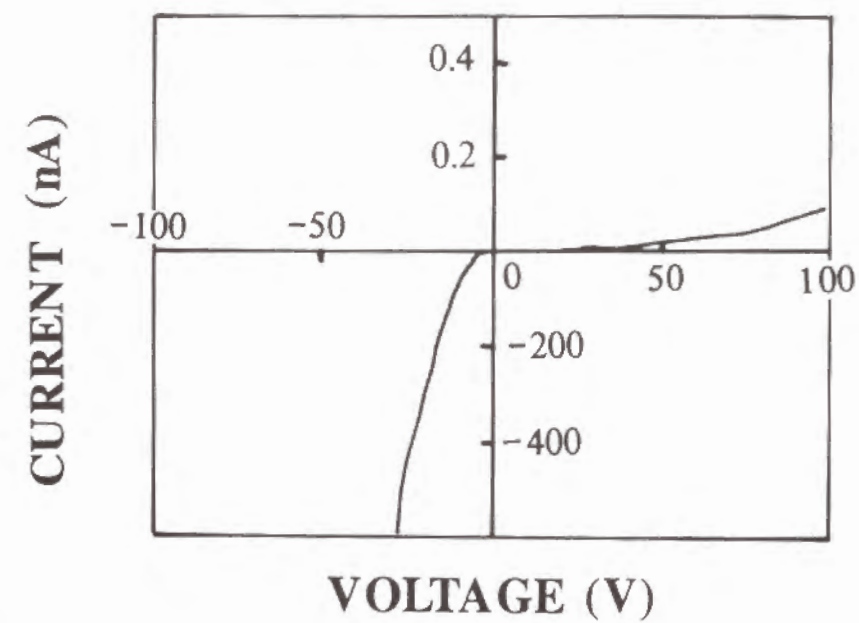


図 6 - 5 : (1 0 0) 面へ成長した B ドープエピ膜への W の接 触 特 性

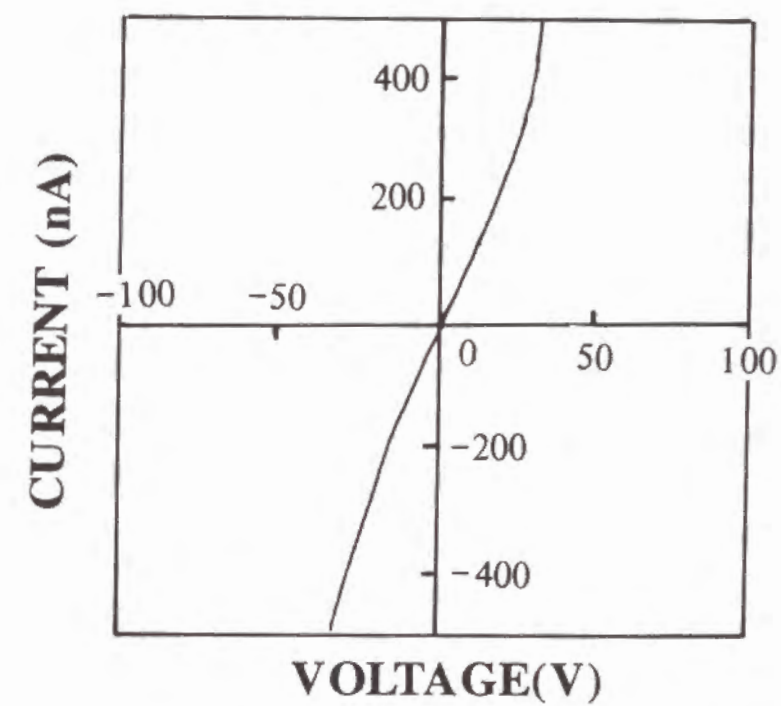


図 6 - 6 : (1 1 0) 面へ成長した B ドープエピ膜への W の接 触 特 性

性を示している。これは4-3で論じたように(110)面に形成したエピ膜表面が荒れることが原因と考えられる。荒れが起こるのは基板面方位と異なる粒子状結晶の成長であることは先にも述べたが、この部分に形成されたW膜との界面は平坦な部分とは異なった状況になると考えられる。少なくとも粒子と平坦な部分の境界では一種の粒界が存在することになり、単結晶である平坦な部分とは異なる。

図6-5の接触特性を片対数プロットをすると図6-7(a)のようになる。この整流特性にRichardsonの式が成り立つとすれば、電流値は以下の式で表される。

$$J \approx A T^2 \cdot \exp \{ -e (\phi_B - V_D) / k_B T \} \quad (6-1)$$

J : 電流密度、 A : リチャードソン定数、 e : 電子の電荷、

ϕ_B : ショットキー障壁高さ、 V_D : 印加電圧(順方向への)

ここで $A = 120 \times 10^4 \times (m^*/m_0)$ で、 $m^* = 0.4 m_0$ とおくと、

$$A = 4.8 \times 10^5 \text{ A} / \text{K}^2 \text{ m}^2$$

飽和電流密度 J_s は順方向の $I-V$ 特性を 0 V に外挿した点(I_s)から算出できる。したがって、障壁高さは式(6-2)で算出される。

$$\phi_B = (k_B T / e) \cdot \ln (A T^2 / J_s) \quad (6-2)$$

しかし、この特性は順方向電流の立ち上がりがゆるやかで、理想的なショットキー接触とはかけ離れている。これはオーミック電極の接触抵抗が大きいためと考えられるが、図6-7(a)で順方向の電流に沿った直線を引くと図6-7(b)となる。ショットキー接触の n 値は式(6-3)から算出することができる。

$$n = (q / k_B T) \times \{ \delta V / \delta (\ln J) \} \quad (6-3)$$

ここでは $\delta V / \delta (\ln J) = 0.059$ と求められるので、 $n = 2.2$ であり、理想的な接触特性から大きく離れていることは明かである。従って、この直線から I_s を求め、式(6-2)で算出した ϕ_B は、前提となる式(6-1)が成立しえないことから意味が定かでない。

本測定での電流値として信頼できる値は $10^{-13} \text{ A} / \text{cm}^2$ 程度であるので、これ以上の電流値となっている $V = 0.1 \text{ V}$ の点から n 値が1に相当する直線を引いた。これが図6-7(c)に示した破線である。このようにして求

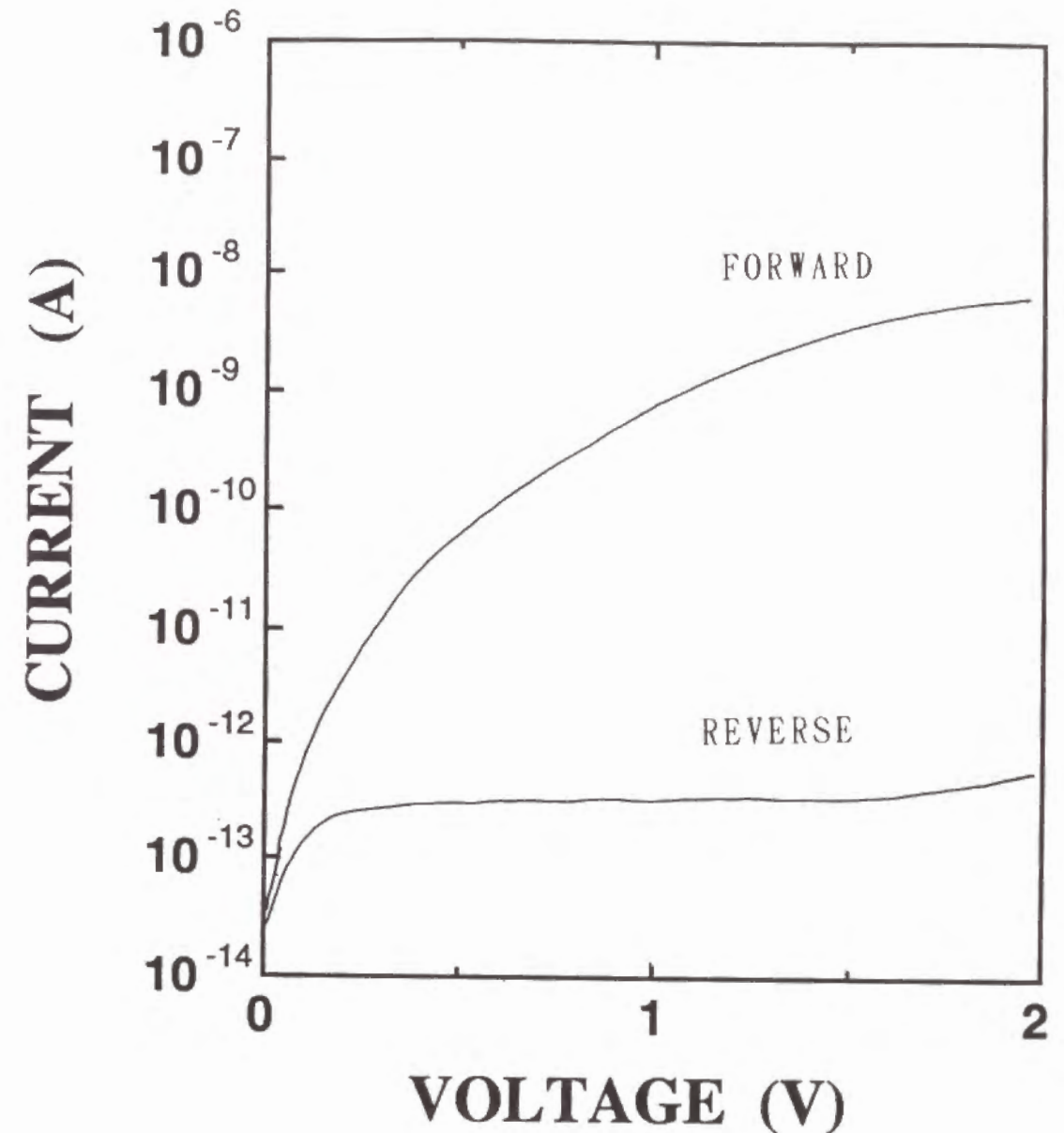


図6-7(a) : 図6-5の片対数プロット

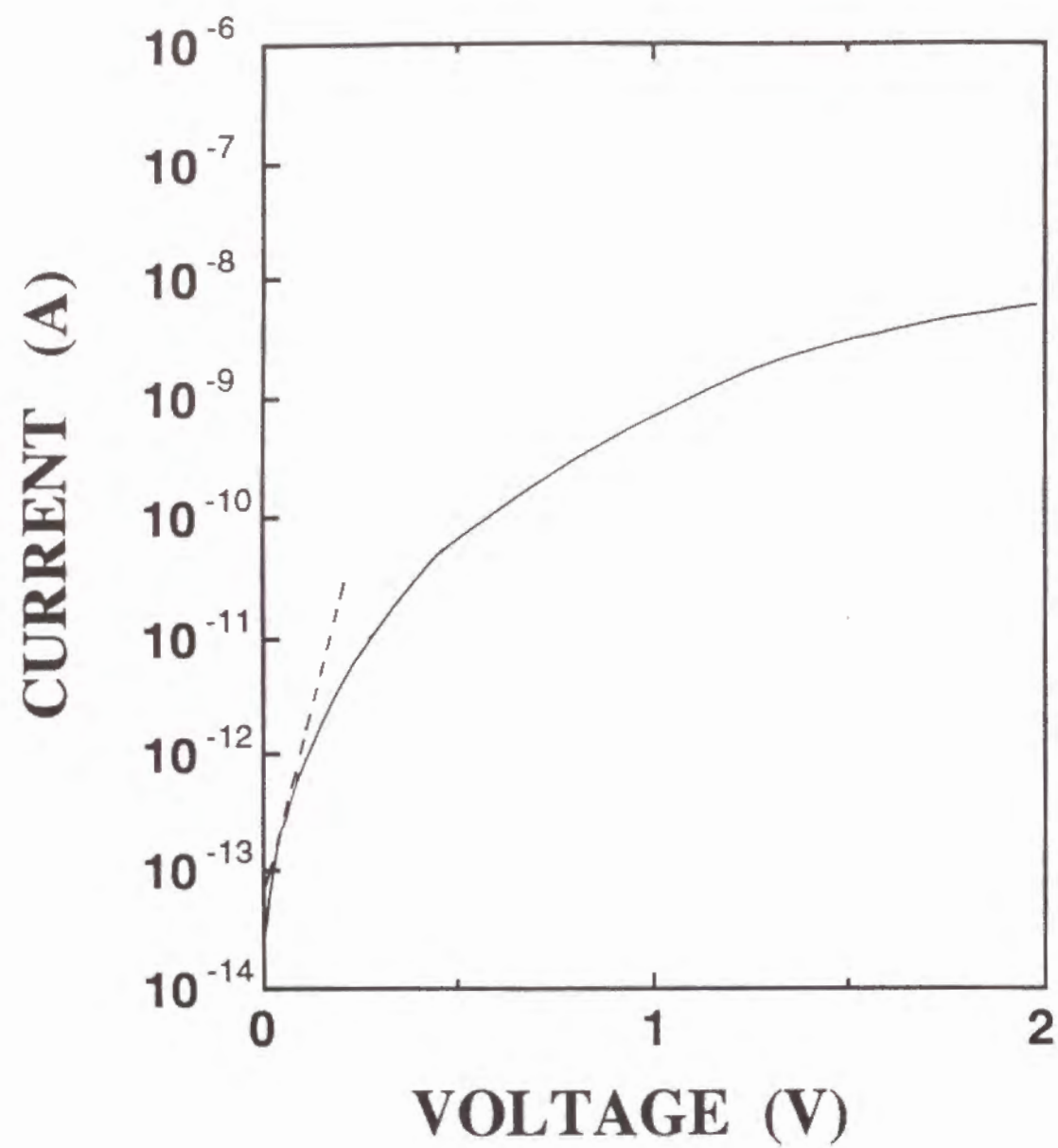


図 6 - 7 (b) : 図 6 - 7 (a) の順方向の I_s を求めるための直線

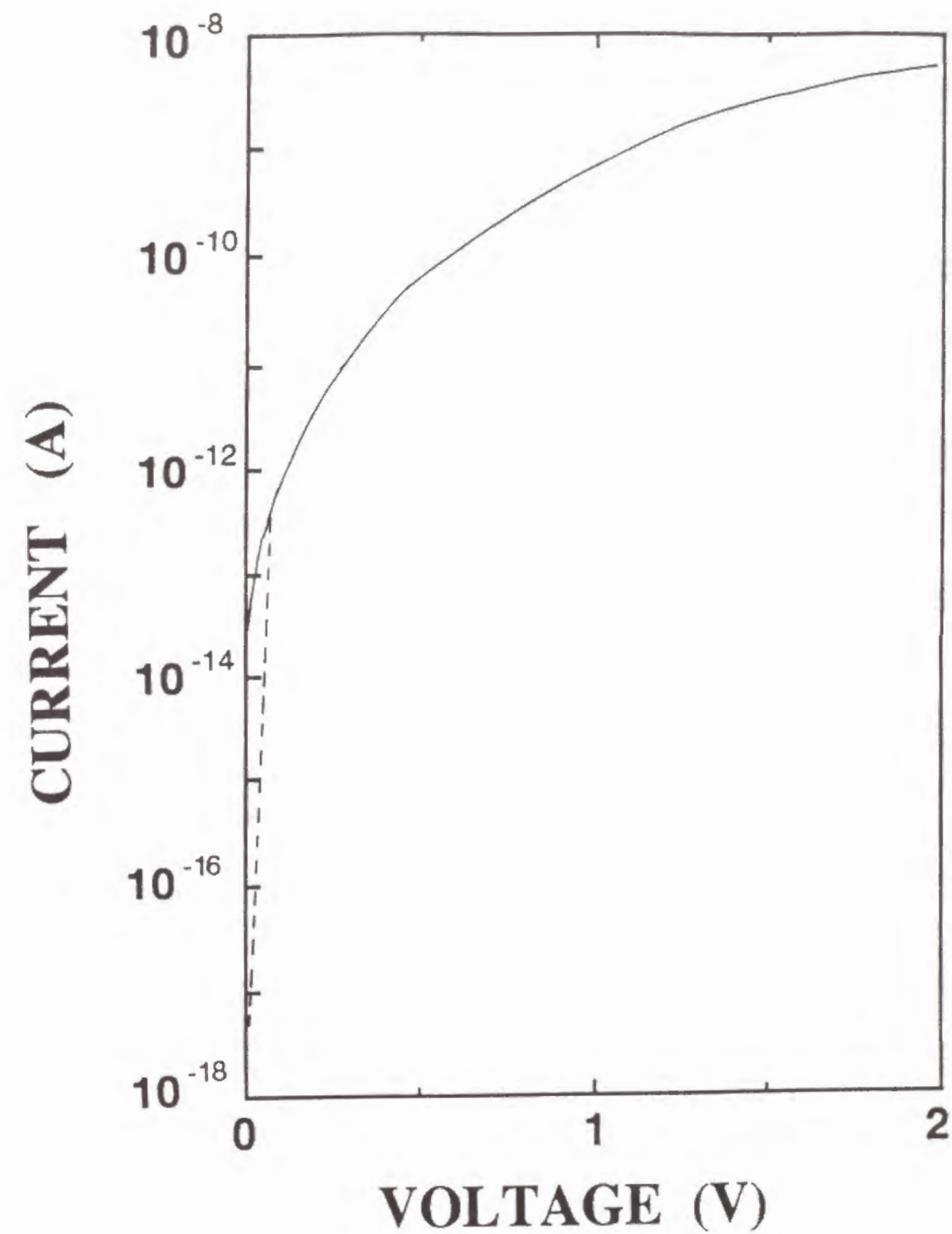


図 6 - 7 (c) : 図 6 - 7 (a) で $n = 1$ の傾きで I_s を求める直線

めた $I_s = 4 \times 10^{-17} \text{ A/cm}^2$ であった。この値を式 (6-2) に代入して計算すると $\phi_B = 1.65 \text{ eV}$ が求まる。

図 6-5 の接触容量の周波数依存性は図 6-8 に示す。1 kHz を越える高周波側では急速に容量が低下している。これは、B の準位が深いこと、欠陥でのキャリア捕獲の時定数が大きいこと、およびオーミック接触の抵抗が大きいこと等が原因となっていると考えられる。400 Hz での C-V 特性を図 6-9 に示す。1/C² プロットでは直線に乗らないだけでなく、右下がりの曲線となる。オーミック接触の抵抗値が大きいことに起因していると考えられる。このような C-V 特性のため空乏層の評価はできなかった。

Collins 等は Π b 型単結晶ダイヤモンドに Au によってショットキー接触の形成が可能であることを示した。6) この場合蒸着で形成した電極で C-V 特性を測定し、障壁高さは 1.3 ~ 1.7 eV、空乏層は 6 V の逆方向バイアスで 0.5 μm としている。

B ドープエピ膜へのショットキー接触については Gildenblat 等が報告している。その報告ではオーミック接触を Ti と Au で形成し、ショットキー接触を Au で形成した。5) Au どうしとしたときにはオーミック電極の面積をショットキー電極の面積の 50 倍程度にしている。両者共に 500 °C 以上でも整流性が認められた。この Au の場合には障壁高さは 1.13 eV と、Collins 等の示した値よりも低かった。1/C² プロットから 10 V 印加時の空乏層は 0.15 μm で、アクセプター密度は $3.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ としている。

Gildenblat 等の報告では Ti および Au のオーミック電極を $1.9 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$ および 1 mm^2 以上の面積で形成している。小さい面積の Ti 電極では C-V 測定はうまく行かず、大面積の Au 電極 (オーミック) では上記のような C-V 測定が可能であった。本研究では電極面積は必ずしも一定ではないが、概ね 0.2 mm^2 以下である。

Gildenblat 実験で使ったのエピ膜の状態は詳しく報告されておらず、本研究との違いを論じることができない。この場合も本研究のようなエピ膜表面の荒れが生成し、これによって Au でのオーミック性接触が形

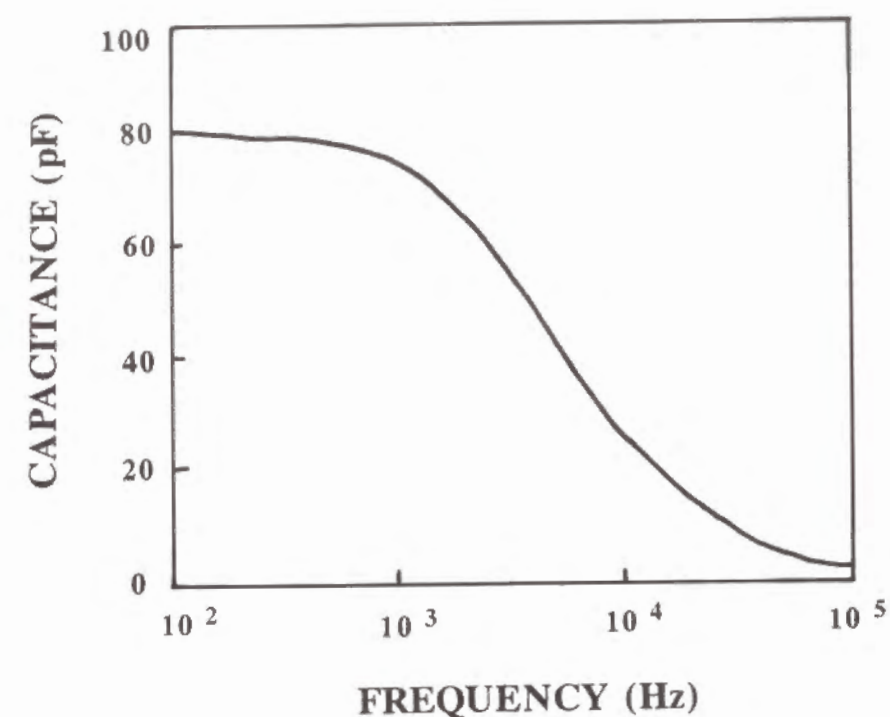


図 6-8 : W 電極の容量の周波数依存性

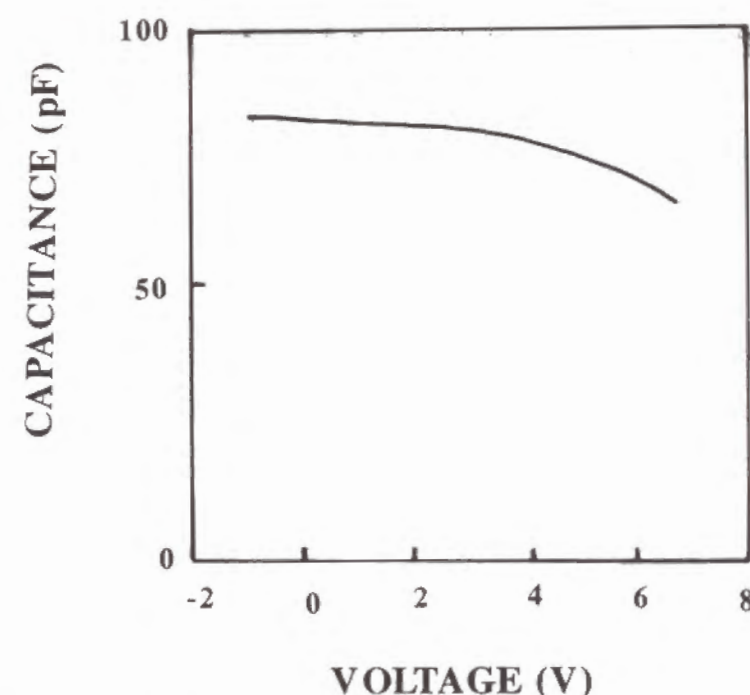


図 6-9 : 図 6-8 の W 電極の 400 Hz での C-V 特性

成されたとみられる。電極面積を増加させることは、基板面方位と異なる粒子状成長の周辺等での粒界やアモルファス状の部分への、電極の接触の確率を増加させていると考えられる。この報告のようにオーミック電極を大きくすることは、接合特性の評価には有効な手段である。ただし、本研究で利用した基板形状では、マスクの形状制限などから 1 mm^2 の接触面積を得ることは容易ではない。

図 6-5 の W の接触を 200 、 300 、 400°C で測定した結果を図 6-10 に示す。このように、温度上昇により次第にショットキー特性は劣化している。 400°C ではほとんどショットキー接触とは言えない程度となっており、このショットキー接触は 300°C 以下でしか使用できないと考えられる。

Geis 等は IIb ダイヤモンドに W の針で点接触を形成し、そのショットキー特性を計測している。7) 700°C においても依然ショットキー接触であったと報告している。この結果はダイヤモンドを高温素子として利用することに対して朗報と考えられたが、本研究のエピ膜と薄膜電極の接触では高温での特性が維持できないことはエピ膜もしくは W 電極の変化か、何等かの表面反応が始まっていると考えられる。

B ドーピング濃度とショットキー特性の関係は図 6-11 に示す。ここではメタン濃度 0.5% で B/C 比を 10 、 400 、 $2,000\text{ ppm}$ とした場合の W 電極の接触特性を示す。 10 および 400 ppm では良好なショットキー特性を示すが、 $2,000\text{ ppm}$ ではオーミック特性に近くなっている。B/C 比 $2,000\text{ ppm}$ では B ドープ量が $10^{20}/\text{cm}^3$ 以上とヘビードープ状態であることから、オーミック接触となると考えられる。B/C が 10 及び 400 ppm で良好なショットキー特性となることから、半導体として利用できる B/C 比のかなり広い範囲で、ショットキー接触を形成することが確認できた。

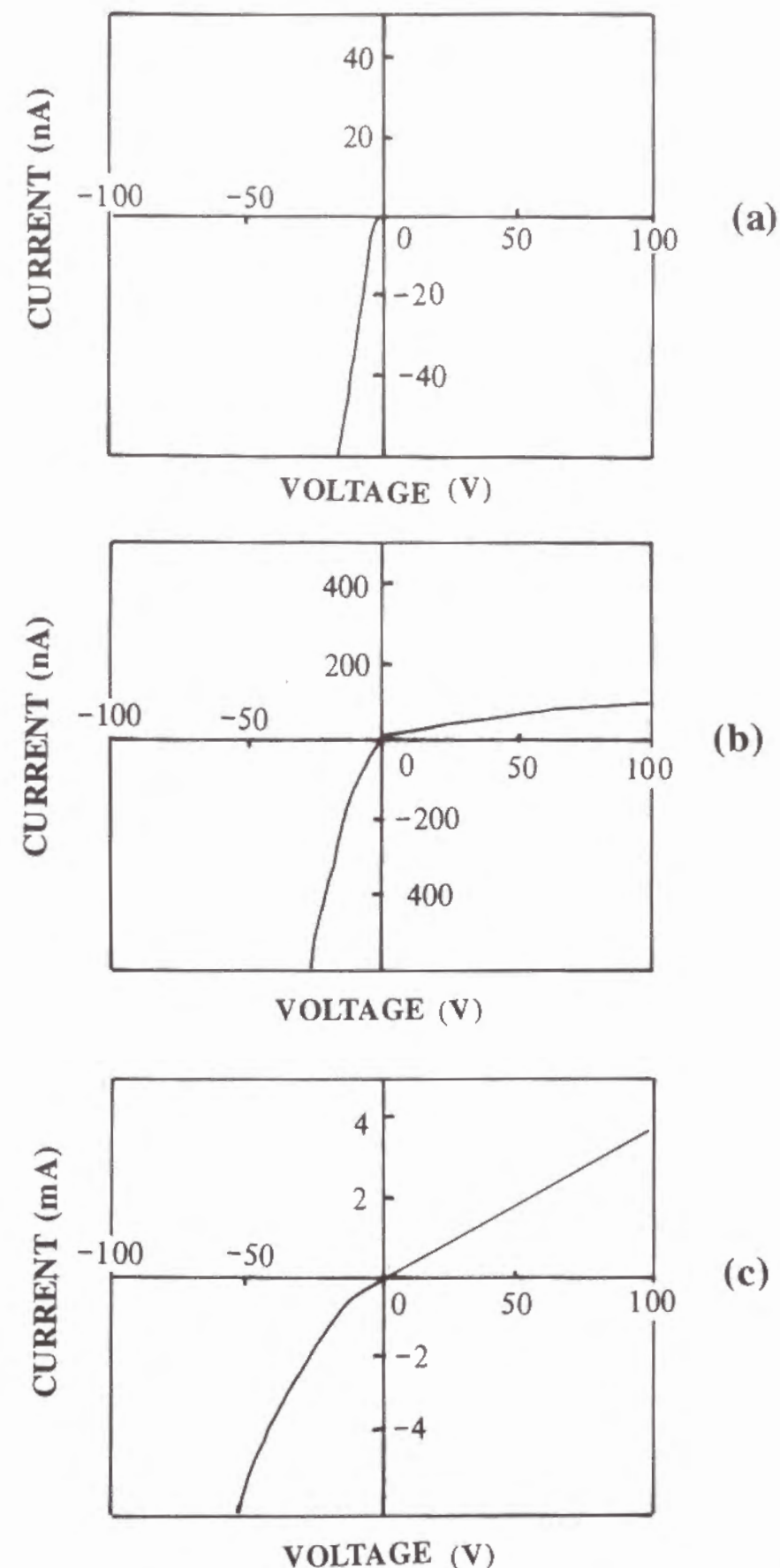


図 6-10 : B/C 比 100 ppm で形成した B ドープエピ膜への W 電極の高温での接触特性
測定温度 : (a) 200°C 、(b) 300°C 、(c) 400°C

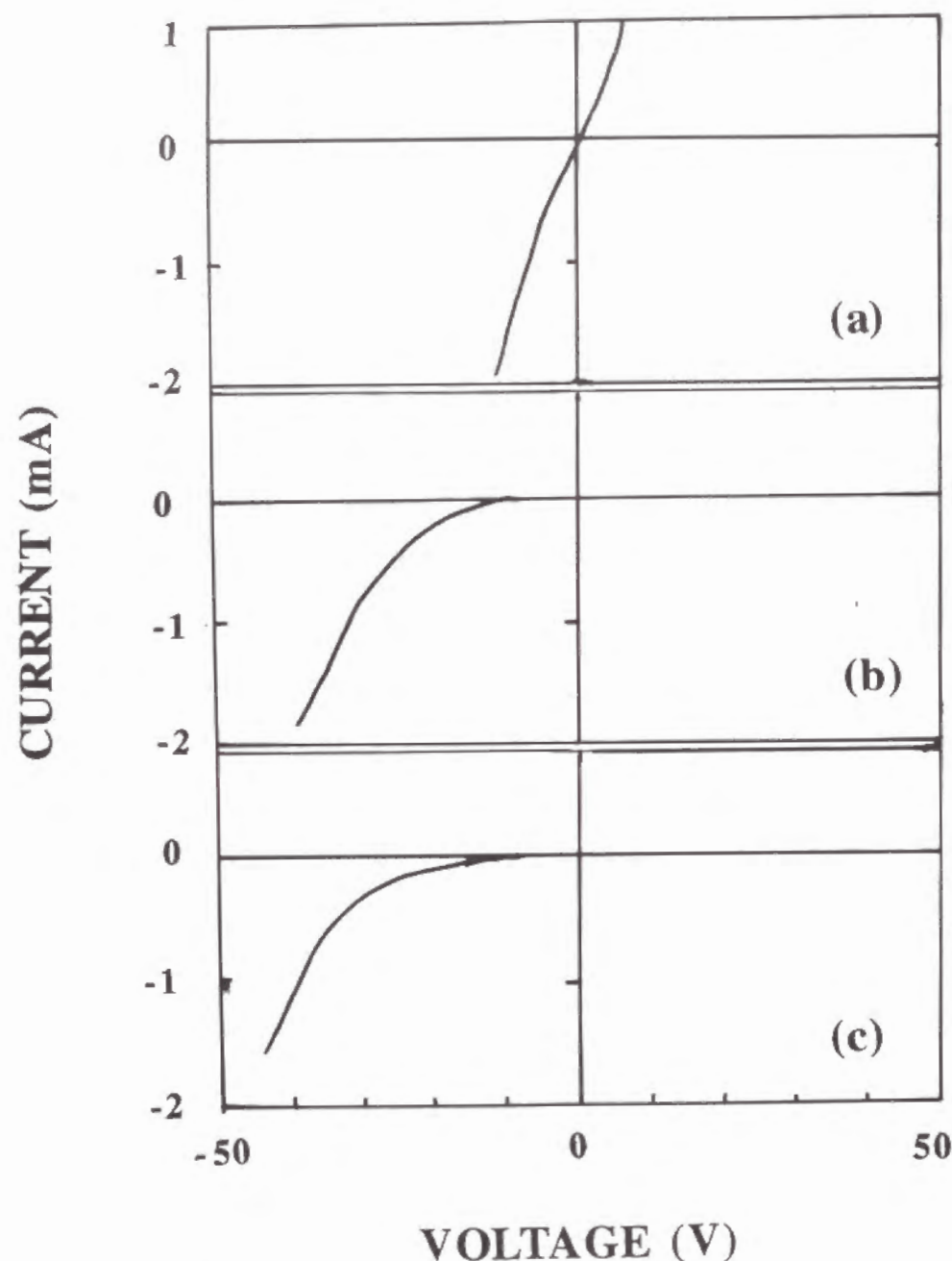


図 6-11 : 反応ガス中の B / C 比を変化させて形成した B ドープエピ膜への W 電極の接触特性

B / C : (a) 2, 000 ppm、(b) 400 ppm、
(c) 10 ppm

6-2-2 Al 電極接触特性へのエピ膜形成条件の影響

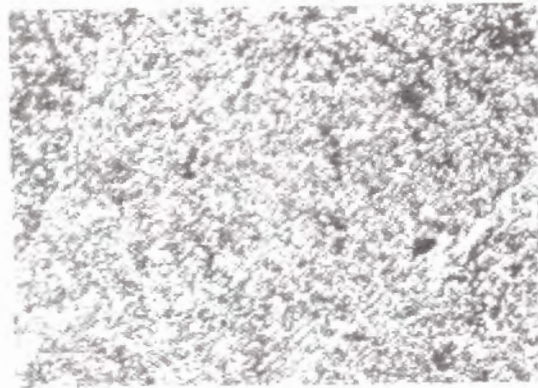
第 4 章で述べたようにエピタキシャル成長膜の表面荒さや結晶性に基板面方位や反応ガス中のメタン濃度が大きく影響する。また、第 5 章で述べたように B ドープエピ膜の性質は基板面方位やメタン濃度により特性が変化する。このような変化はショットキー特性にも影響を与えられとされる。

メタン濃度 0.5% と 6% で (100) 基板上に形成した B ドープエピ膜上に、Al を電極として形成しその特性を評価した。Al は 10^{-4} Torr の雰囲気中通電加熱による真空蒸着で 0.02 mm^2 の面積に形成した。基板加熱は行わなかったが、Al の蒸発源からの輻射熱で若干の温度上昇があったと考えられる。しかし、膜厚が $1,000 \text{ \AA}$ 程度で蒸着時間は 10 分以内と短時間であり、 100°C 以下と考えられる。オーミック接触はこれまで通り Ti で形成した。

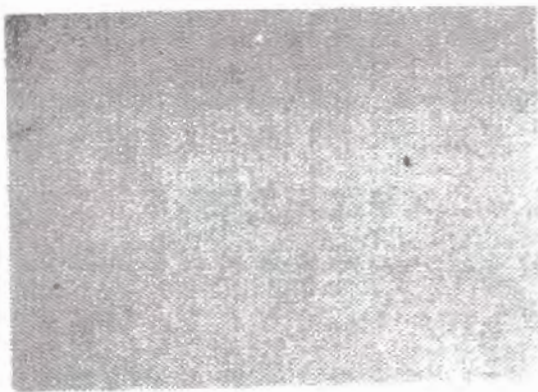
図 6-12 は本実験に使用した B ドープ層の表面状態の光学顕微鏡写真である。このように 0.5% メタンから作製したエピ膜では基板面方位と異なる粒子状の成長が多数観察されるのに対し、6% メタンから作製したエピ膜ではほとんど平滑であった。

図 6-13 はこれらの B ドープエピ膜へ形成した Al 電極の接触特性を示す。メタン濃度 0.5% で形成したエピ膜ではほとんどオーミックに近い接触特性であるのに対して、メタン濃度 6% で形成したエピ膜では良好なショットキー接触が得られている。エピ膜表面の荒れは、第 4 章でも示したように多結晶的な結晶状態となっている。すなわち、結晶粒界がありここがオーミック的な接触特性となっていると考えられる。したがって、これまで検討してきた表面の荒れをなくすることが、良好なショットキー接触を得るためには必要条件となってくる。

図 6-13 (b) で明らかなように、2 V で 3 桁半の良好な整流特性が得られた。また、 n 値を図 6-7 (b) と同様に求めれば 2.1 であり、障壁高さは図 6-8 (c) と同様に求めれば 1.55 eV と計算された。このように良好な整流性が得られたにもかかわらず、 $C-V$ 特性は $1/C^2$ プロットで直線関係は得られなかった。これ等の評価も 6-2-1 と同様にオーミック接触の抵抗値が高い影響がある。



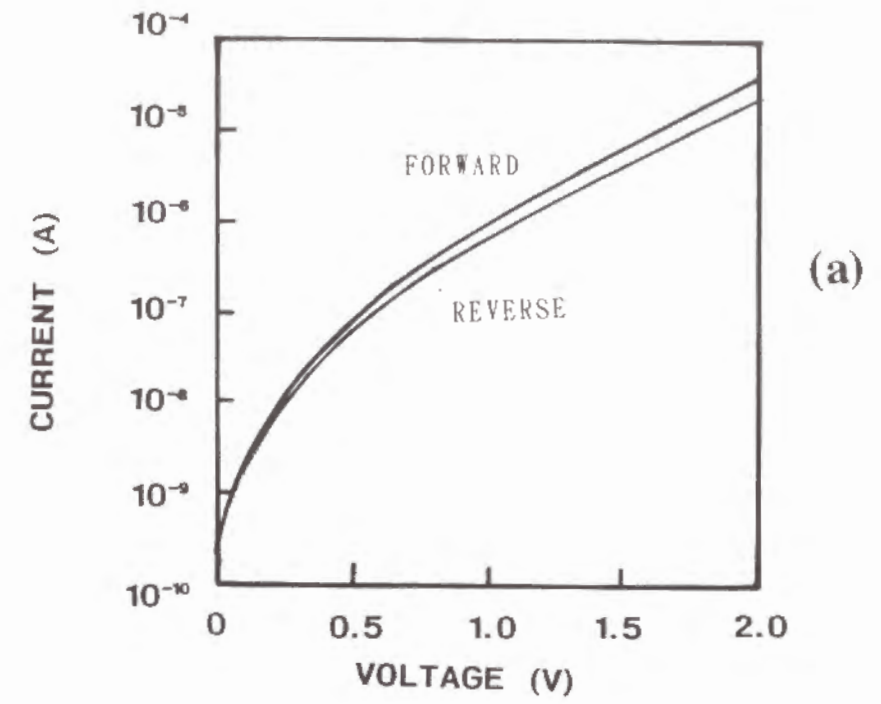
(a)



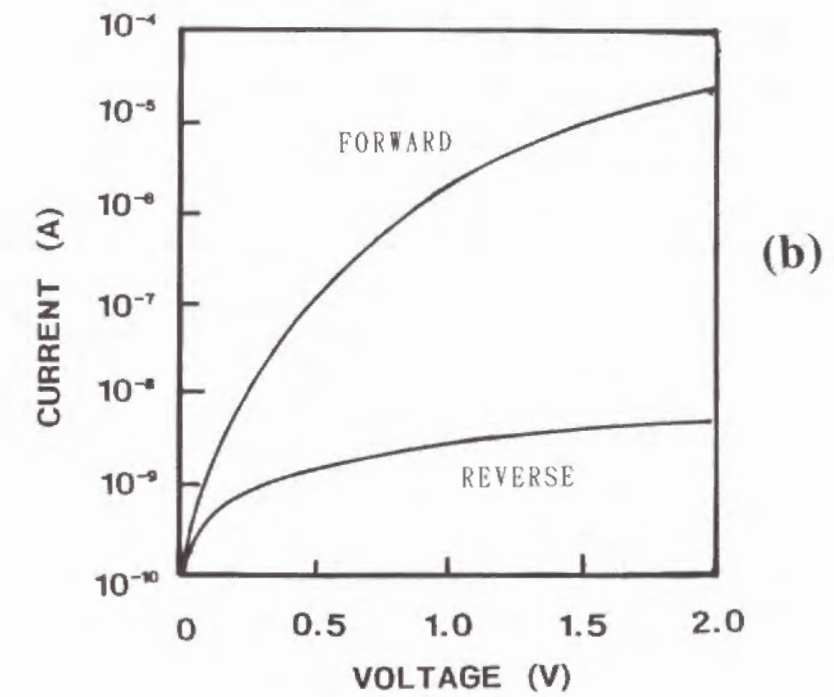
(b)

25 μ m

図 6 - 1 2 : (100) 基板上にメタン濃度 0.5%、6% で形成した B ドープエピ膜の表面光学顕微鏡像
メタン濃度 : (a) 0.5%、(b) 6%



(a)



(b)

図 6 - 1 3 : 図 6 - 1 2 のサンプルに形成した Al 電極の接触特性
メタン濃度 : (a) 0.5%、(b) 6%

6-3 まとめ

Bドーパエピ膜へのオーミックおよびショットキー電極の作製を行なった。オーミック電極はTiの450℃での蒸着によって形成可能であることが明らかになった。

Bドーパエピ膜へ低温で形成したAu、Mo、W、Al薄膜電極は常温では非対称性のI-V特性を示すが、本研究の範囲ではWとAlがショットキー接触として優れているとみられる。

Wは常温では10Vで3桁の整流比が得られ、200℃でもショットキー接触としての使用が可能と考えられる。n値は2.2程度で理想的なショットキー接触とはかけ離れていた。n値が1と想定した障壁高さは1.65 eVと、Au等で報告されている値とほぼ一致した。しかし、立ち上がりの電圧が3Vと極めて高く、C-V測定からの空乏層の評価はできなかった。オーミック接触の抵抗値が高いことが順方向の立ち上がり電圧やC-V特性の評価に大きな影響を与えていると考えられる。

AlについてはBドーパエピ膜の影響を検討した。(100)面でメタン濃度0.5%および6%から形成したBドーパエピ膜は、第5章でも論じたように表面の形態が大きく異なる。メタン濃度6%から形成した平滑な面のBドーパ膜ではAl電極でのショットキー接触も良好であったが、メタン濃度0.5%からのエピ膜上では良好なショットキー接触は得られなかった。このことからエピ膜の表面状態がショットキー接触の形成に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、メタン濃度6%のBドーパエピ膜へのAl電極の接触特性は、2Vで3桁半もの整流性と良好であった。

参考文献

- 1) G. B. Rodgers and F. A. Raal, Rev. Sci. Instrum., 31, 663(1960).
- 2) A. T. Collins and E. C. Lightowers, Phys. Rev., 171, 843(1968).
- 3) F. Fang, C. A. Hewett, M. G. Fernandes and S. S. Lau, IEEE Trans. Electron Devices, 36, 1783(1989).
- 4) M. W. Geis, M. Rothchild, R. R. Kunz, R. L. Aggarwal, K. F. Wall, C. D. Park, K. A. McIntosh, N. N. Efremow, J. J. Zayhowski, D. J. Ehrliand and

J. E. Butler, Appl. Phys. Lett., 55, 2295(1989).

- 5) G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, 162, 297(1990).
- 6) E. C. Lightowers and A. T. Collins, J. Phys. D: Appl. Phys., 9, 951(1976).
- 7) M. W. Geis, D. D. Rathman, D. J. Ehrlich, R. A. Murphy and W. T. Lindley, IEEE Electron Device Lett., EDL8, 341(1987).

第7章 ダイヤモンドデバイスの作製と評価

前章までの研究の結果、Bドーパエピ膜に3桁以上の整流性を有するショットキー接触を作製する条件が明らかとなった。この整流性を利用してデバイスの作製を試みた。

ここでは基本的なデバイスとして、発光素子とFET（電界効果型トランジスター）について述べる。発光素子ではW電極を用いて、順方向の電流注入による発光を確認した。この発光は530nmに中心を持つブロードな光で、Bドーパエピ膜のカソードルミネッセンスと同じスペクトルであった。発光はバンドAと総称されるカラーセンターの一つであると考えられる。

FETはAl電極をゲートとするMESFET（Metal-Semiconductor FET）を作製した。ゲート長140 μ m、ゲート幅1.8mmでゲート電圧を-5Vから1Vに変化させたとき、ドレイン電流の変化が観察された。

7-1 発光素子

ダイヤモンドの点接触による発光現象はWolf等が1957年に報告している。1)点接触型のデバイスは実用に供するには不十分であり、平面型のデバイスの開発が必要と考えられる。第6章までに検討したBドーパエピ膜とショットキー接触を用いた発光素子を試作した。

図7-1には作製した素子の模式図を示す。2x1.5mm²の(100)の単結晶ダイヤモンド基板上に厚さ1 μ mのBドーパエピタキシャル成長膜を一面に形成した。この時の反応ガス中のメタン濃度は0.5%、B/C比は100ppmで、形成時間は2時間であった。この上に2つの500 μ mの直径を持つ円形のタングステン電極と、長辺に沿ってチタン電極を配置した。各々の形成条件は第6章に示した通りである。この2種の電極での接触特性は図7-2に示す。2Vにおいて約3桁の整流特性を示している。

タングステン電極に40V以上の負のバイアスを印加すると発光が観察された。負バイアスはショットキー接合に対しては順方向のバイアスである。

50V印加時の発光の様子を図7-3に示す。タングステン電極の縁に沿っ

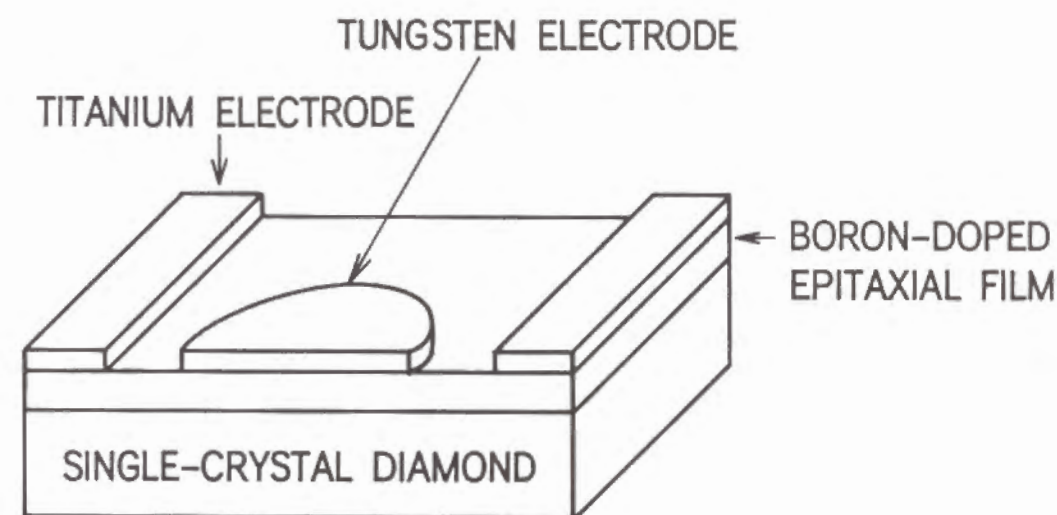


図7-1：作製したダイヤモンド発光素子の模式図

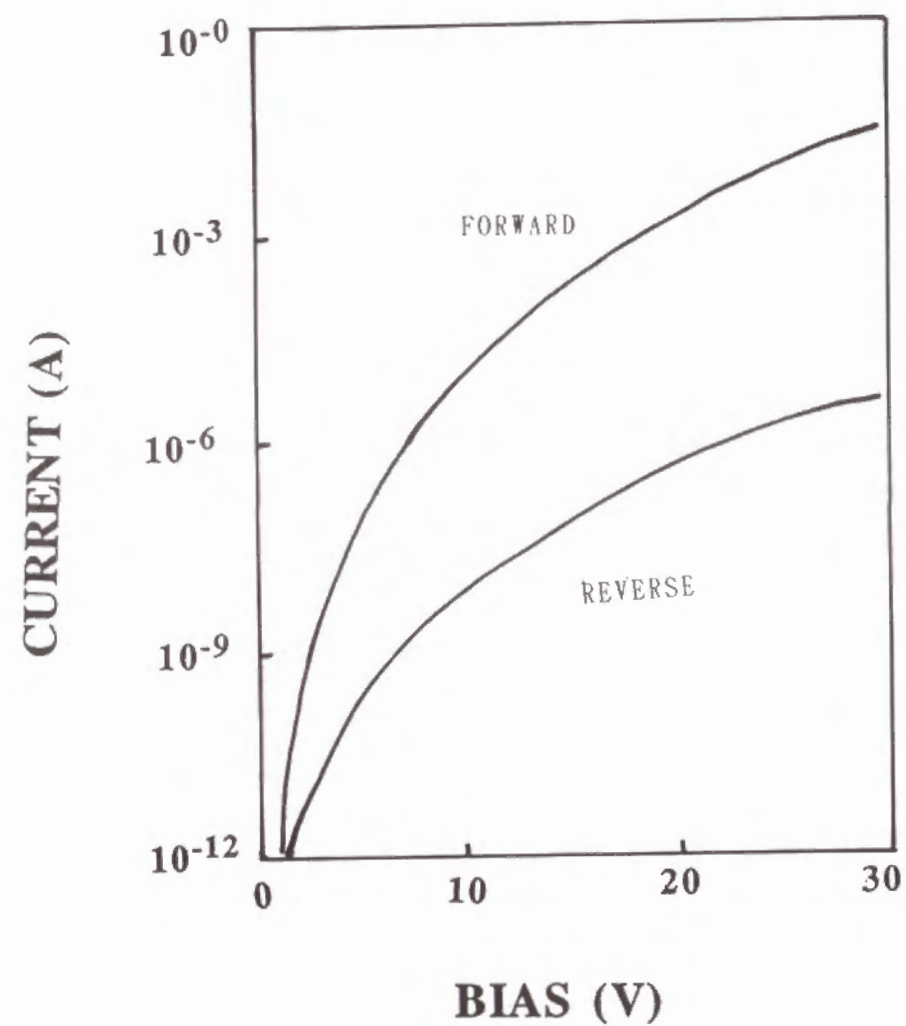


図 7 - 2 : W - T i 電極間の I - V 特性

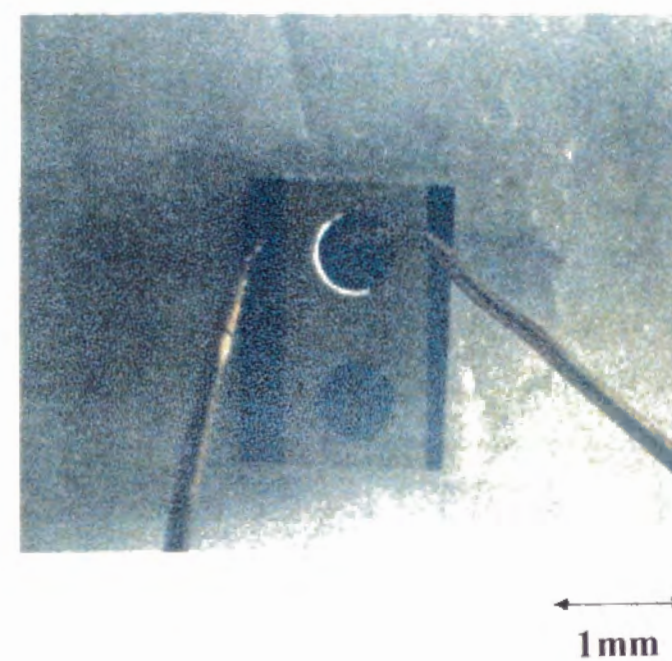


図 7 - 3 : W 電極に 5 0 V を印加した時のダイヤモンド発光素子の発光状態

て発光が観察されることからショットキー接触の縁に沿ってキャリアが注入された領域に発光が起こっているとみられる。したがってこの発光は注入型のエレクトロルミネッセンスと考えられる。印加電圧を増大させると発光の強度は強くなるように観察される。ショットキー接触にとっての逆方向バイアス（正バイアス）に100 Vまでの印加を行ったが、発光は観察されなかった。一般には破壊電圧付近の電子雪崩現象が起こると逆方向バイアスでも発光が観察されるが、100 Vはこのショットキー接触にとってこのような領域には至っていないと考えられる。

この発光のスペクトルを図7-4に示す。530 nm (2.34 eV) を頂点とするブロードなスペクトルである。実際の発光は肉眼では白色に見えたが、このようなブロードなスペクトルはそれを示している。

Wolf等のポイントコンタクトによってIIb型のダイヤモンドが発光することを報告している。Al、Cu、Ni等を電極として、400 Vの直流電圧を印加することによって、2.8 eVをピークとする青色の発光が観察された。4-2-4や5-4でも論じたように、ダイヤモンドのカソードルミネッセンスによって観察されるこの付近のエネルギーにおけるブロードなピークは「バンドA」と呼ばれている。2)このようなポイントコンタクトを形成するには導電性のあるダイヤモンドであることが必須で、IIb型を使う必要がある。IIb型のバンドAは2.8 eVをピークとする発光であることは5-4で述べた。したがって、ポイントコンタクトにより発生する高電圧で注入されたキャリアが、カラーセンターであるバンドAで発光したとみられる。

本実験のボロンドープエピ膜のカソードルミネッセンスを図7-5に示す。図7-4とほとんど同じスペクトルである。したがってWolf等の報告の発光のピークエネルギーがIIb型の2.8 eVにピークを持つバンドAと同じであるように、このデバイスの発光はボロンドープエピ膜への過剰キャリアの注入によるとみられる。Bドープエピ膜のバンドAによる発光であることは、カソードルミネッセンス計測時の電子線による場合と同じ機構の発光となることを示している。

図5-17に示したように6%メタンからのBドープエピ膜は図7-5よ

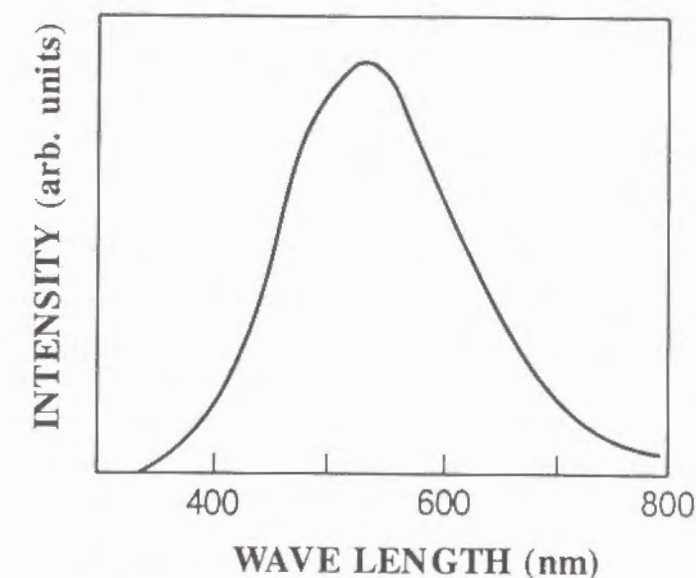


図7-4 : W電極に50 Vを印加した時のダイヤモンド発光素子の発光スペクトル

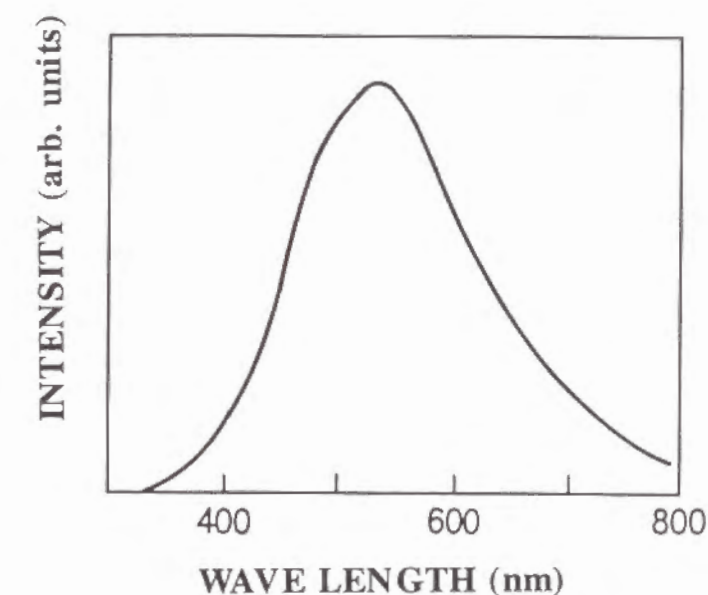


図7-5 : Bドープエピ膜のカソードルミネッセンススペクトル

り発光強度は低いものの、ほとんど同じスペクトルを示している。図7-5のエピ膜は薄いことから、基板の影響を無視することはできない。しかし、基板のバンドAは図3-10に示したように、半値幅が小さくBドーピングエピ膜のそれと区別することができる。エピ膜へのBドーピング自体が2.4 eV付近をピーク位置とするバンドAとなれば、この構造の素子では青色発光は期待できないことになる。4-2-3で詳しく述べたように、エピ膜のバンドAそのものの起源が明確ではなく、どのような制御を行えば天然のIIbと同じバンドAとなるかは現在のところ見通しが無い。

7-2 MESFET

第6章で述べたようにAlによって良好なショットキー接触が作製できることから、これを用いた空乏層制御によるFETの作製を試みた。

図7-6は作製したFETの模式図である。Alをゲート電極とし、Tiをソース、ドレイン電極とした。ゲート長およびゲート幅は $140\mu\text{m}$ と 1.8mm 、Bドーピング膜の厚さは $2\mu\text{m}$ であった。

製作の手順は以下の通りである。まず $2 \times 1.5\text{mm}^2$ の(100)単結晶ダイヤモンド基板にBドーピングエピ膜を形成した。この時の反応ガスのメタン濃度は6%で、B/C比は100ppmであった。この上に全面にTiを 450°C で蒸着した。このあと通常のリソグラフィーの手法でソース、ドレイン電極を残してTiを王水でエッチングした。さらに、メタルマスクを用いてAl電極を蒸着により形成した。

ソース・ゲート間のI-V特性は図7-7に示す通りである。 5V で4桁以上の電流値の差がありショットキー接触としては良好と考えられる。FETの特性は図7-8に示す。ゲート電極に印加した -1V から $+5\text{V}$ の電圧に対してドレイン電流はわずかであるが変化している。単純にゲートバイアスに対するドレイン電流の変化で相互コンダクタンスを計算すると、 $0.5\mu\text{S}$ であった。

同様の手法で形状の異なったデバイスを作製した。ここでは空乏層が小さくてもゲートでの制御性が向上することを狙って、Bドーピングエピ膜の厚さを

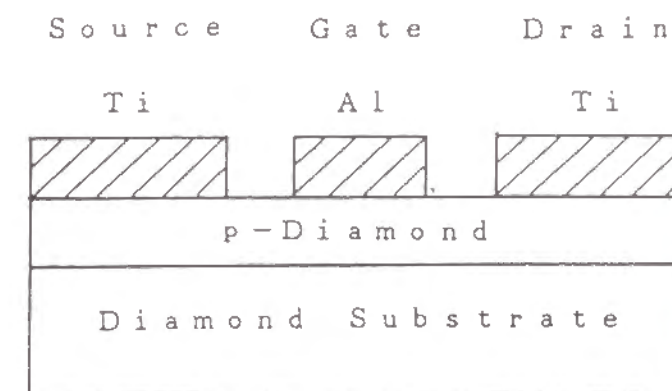


図7-6：ダイヤモンドFETの模式図

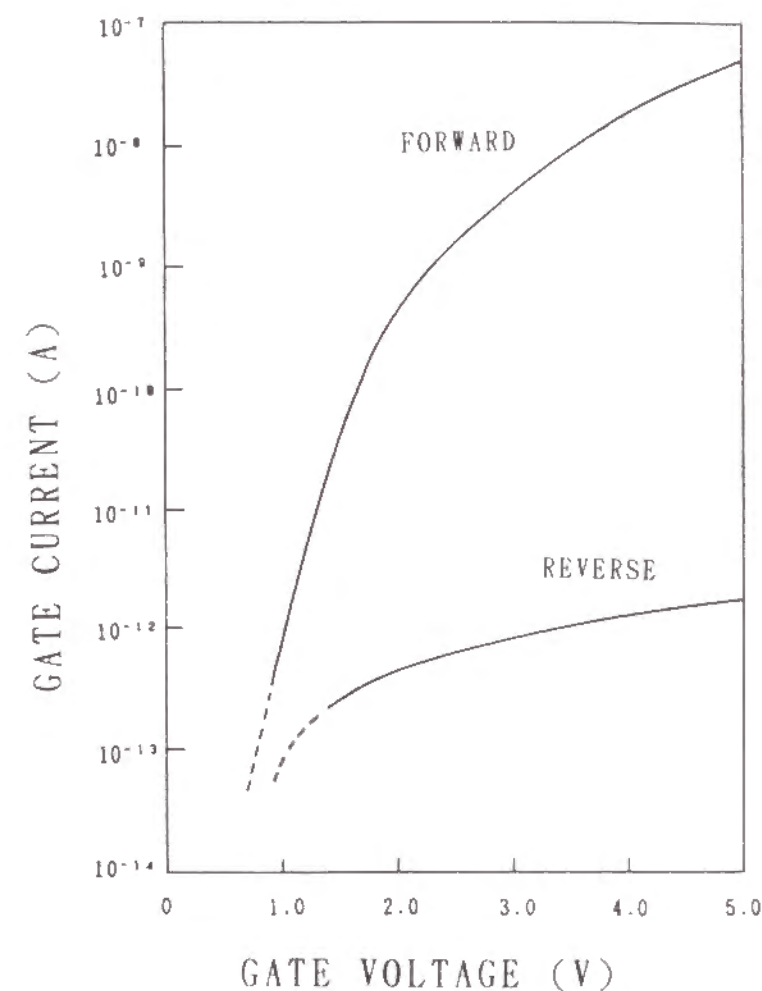


図7-7：ソース・ゲート間のI-V特性

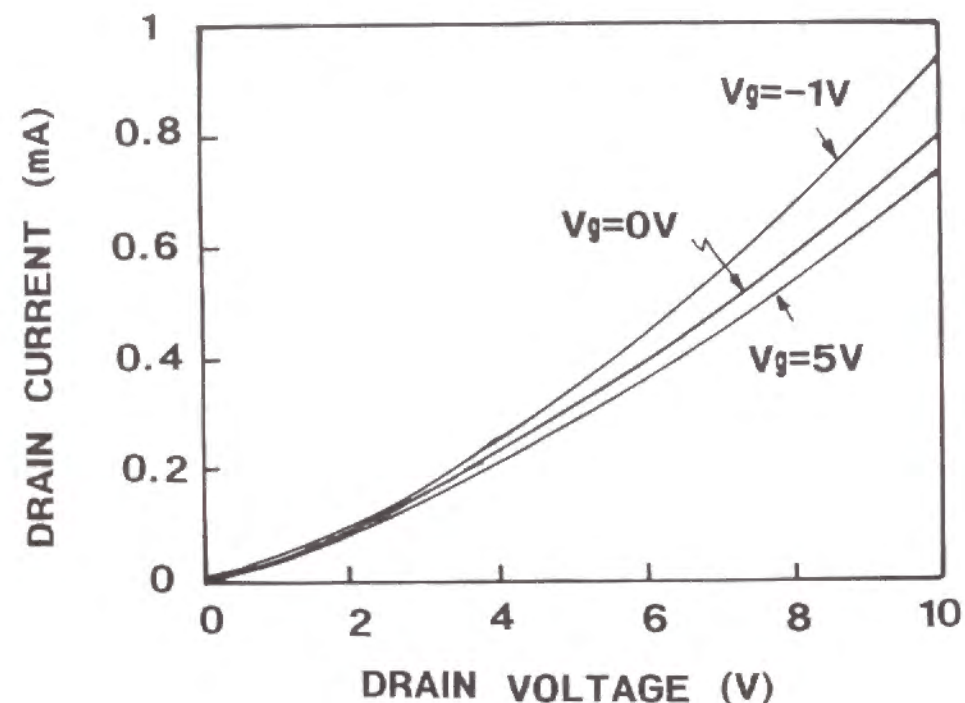


図 7 - 8 : F E T の動作特性

1 μm と薄くし、ゲート長を 80 μm 、ゲート幅を 1.5 mm とした。また、ソースからの電流がもれることなくドレインへ伝達できる、図 7 - 9 のごとく丸型とした。図 7 - 10 はこの素子の動作特性を示す。狙い通りドレイン電流の飽和傾向が見られる。しかし、ドレイン電流値は図 7 - 8 の素子に比べ 3 桁も低い値となり、このため相互コンダクタンスは図 7 - 8 よりも 3 桁近く小さい値となった。ドレイン電流が減少した理由は、単に電極面積とエピ膜の厚さが減少しただけでは 1.5 桁程度の差異となり、3 桁の差を説明できない。電極の上からの観察では判別しない電極の剥離などの影響や、B ドープ層に厚さ方向の導電率分布があるなどの原因が考えられる。

これらの F E T はディプレッション型の動作であると考えられる。ゲート電極のショットキー接触が 6 章にも述べてきたように、C - V 特性の $1/C^2$ プロットが直線に乗っていないところから、空乏層の厚さを特定できていない。このために最適な設計ができておらずいわば当てずっぽうに作製したものである。しかし、このような素子でも基本的な動作としては確認でき、ドレイン電流の飽和傾向も観察された。さらに特性を向上させるにはショットキー接触特性を向上させることが必要である。一方、図 7 - 10 の素子では電流値が大きく減少しており、空乏層の厚さはこれまでの報告例とは異なっている可能性もある。ともかく C - V 特性を評価した上で、設計を行うことが必要である。

G i l d e n b l a t 等は本研究の発表後にこの構造と同じ F E T を作製してその特性を報告している。この報告では A u をショットキー電極として採用しているが、 $1/C^2 - V$ プロットが直線関係を示し、そこから空乏層は 10 V で 0.15 μm であるとしている。3) F E T の特性は図 7 - 7 に比べても劣っているが、C - V 特性が正しく測定されているのはエピタキシャル成長の条件や装置の影響があるとも考えられる。

7 - 3 高耐圧ゲート構造とこれを利用した F E T

ショットキー接触が 100 V 以上の耐圧を有していることは第 6 章で述べたが、この耐圧を更に大きくすることを目的としてノンドープ層を挿入した構造を検討した。



200 μ m

図 7-9 : ダイヤモンド FET の作製状態

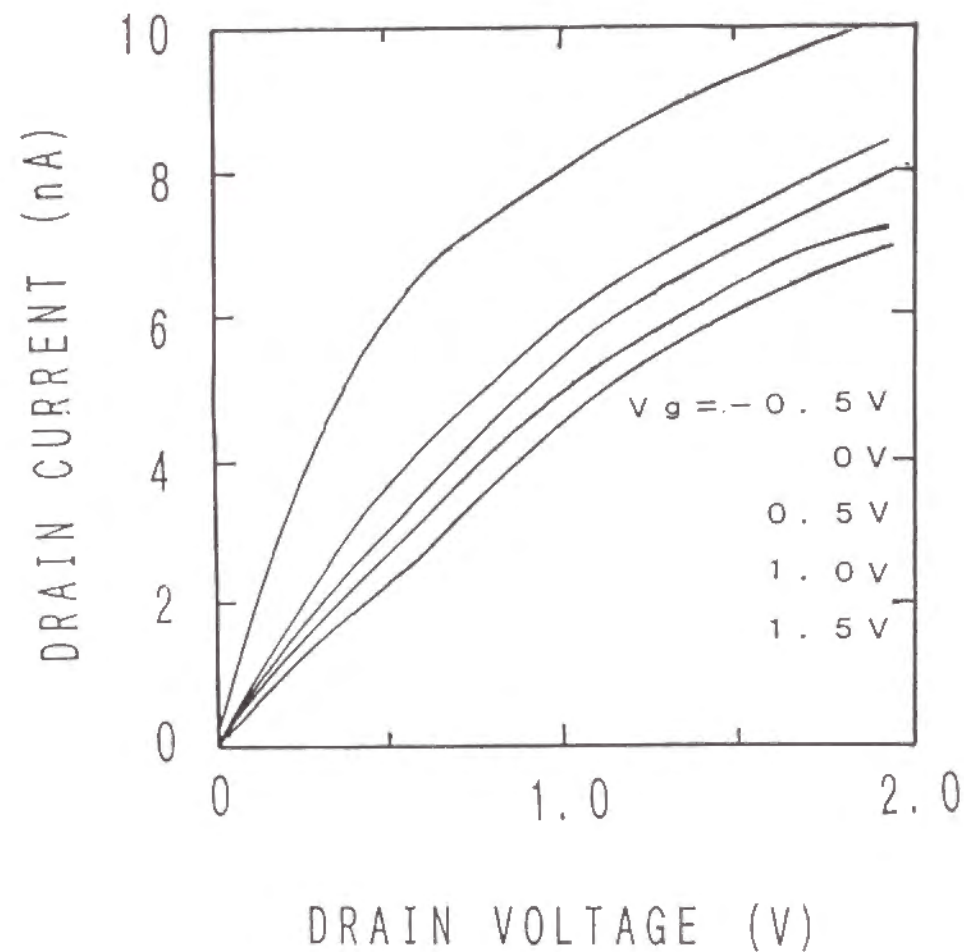


図 7-10 : B ドープエピ膜の厚さを薄くして作製した FET の動作特性

図 7-11 は作製したダイオードの構造を示す。B ドープ層はメタン濃度 6 %、 $B/C = 88$ ppm とした反応ガスから作製した。このエピ膜は $3 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ の抵抗率を持ち、 p^+ と言える。この p^+ を $1.8 \mu\text{m}$ の厚さ形成し、その上に B_2H_6 を全く含まない反応ガスでノンドープ層を $0.45 \mu\text{m}$ 形成した。この上に $0.25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の Ti および $500 \mu\text{m}$ ϕ の Al 電極を形成した。

図 7-12 は B ドープ層と電極との間に $0.45 \mu\text{m}$ 厚のノンドープ膜を形成した場合の $I-V$ 特性を示す。ノンドープ層が無い場合には、B ドープが高濃度であることから順方向と逆方向の電流差はほとんどなく、ほとんどオーミック接触と成っていると判断される。ノンドープ層の挿入によって整流性が著しく向上したことは明かである。

図 7-13 はノンドープ層が $0.45 \mu\text{m}$ の場合の逆方向バイアスでの破壊電圧を測定したものである。520 V という高い電圧までも破壊が起こらない、高耐圧のダイオードとなることが判明した。この破壊電圧が $0.45 \mu\text{m}$ のノンドープ層だけによっているとすれば、破壊電界は約 10^7 V/cm と算出された。この値は表 1-2 に示した絶縁破壊電圧より高く、エピ膜が結晶性が良好であるか、ノンドープ層の下まで空乏層が広がっているかのどちらかの理由が考えられる。空乏層がノンドープ層の下 $0.45 \mu\text{m}$ 以上広がってはいない（バイアス 0 V で電流が流れている）と考えられるので、表 1-2 の値よりは絶縁破壊電圧は大きいと考えて良さそうである。

図 6-7 に示したように B ドープエピ膜のドーピング濃度が低いとショットキー接触特性が良好となる。究極の低濃度ドーピングはノンドープで、これへのショットキー接触は最も良好な特性となることは予想できた。

ノンドープエピ膜の厚さ方向への電流は、 $0.45 \mu\text{m}$ といった厚さを考慮すればトンネル電流として流れるとは考えられない。しかし、図 5-20 に示したように B ドープエピ膜のキャリア密度が低い方がキャリア移動度が高い。したがって、ノンドープ膜は少量とは言え電流が流れることは否定できず、順方向の電流が流れることを説明できる。

このダイオードをゲートとした FET を作製した。ゲート長 $150 \mu\text{m}$ 、ゲート幅 2.1 mm と前項の実験とほぼ同じ形状とした。その $I-V$ 特性は

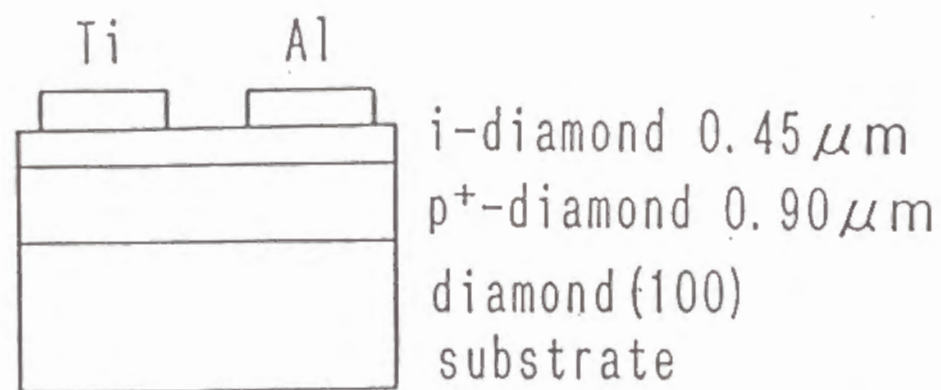


図 7 - 1 1 : ノンドープ層を挿入したショットキーダイオード構造

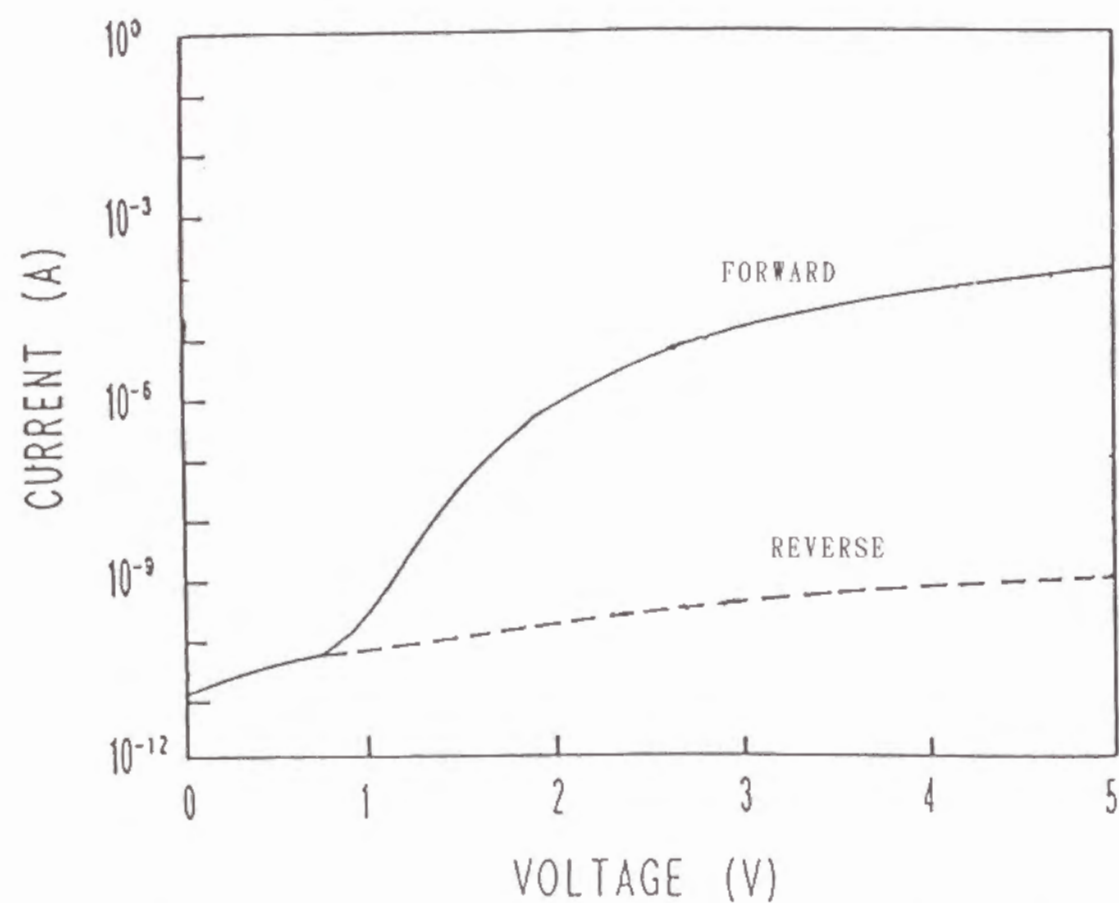


図 7 - 1 2 : ノンドープ層厚さ $0.45\mu\text{m}$ の I - V 特性

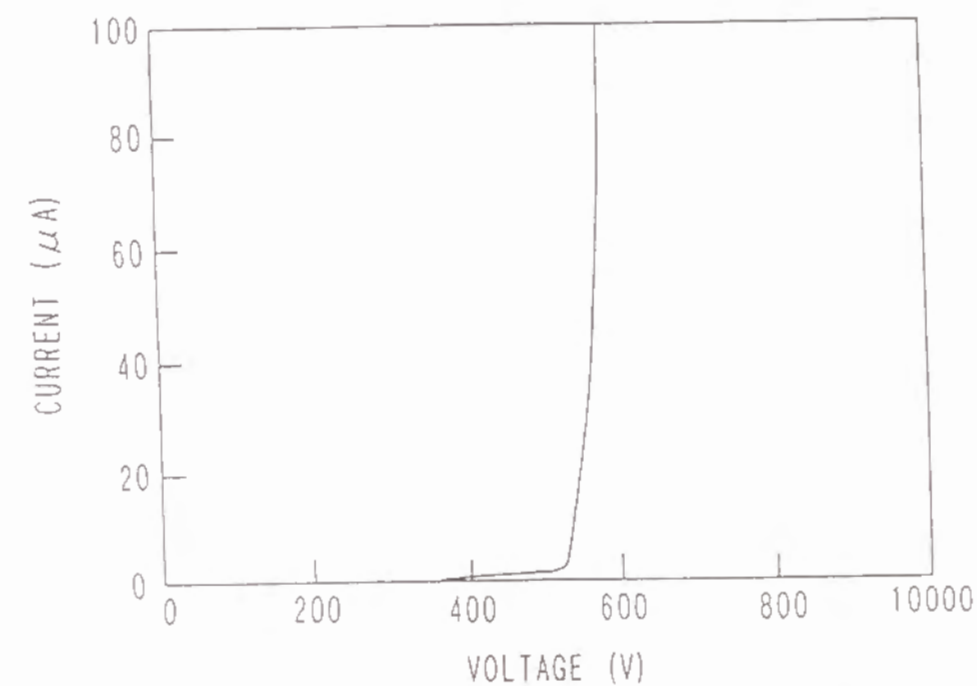


図 7 - 1 3 : 図 1 2 の逆方向の I - V 特性

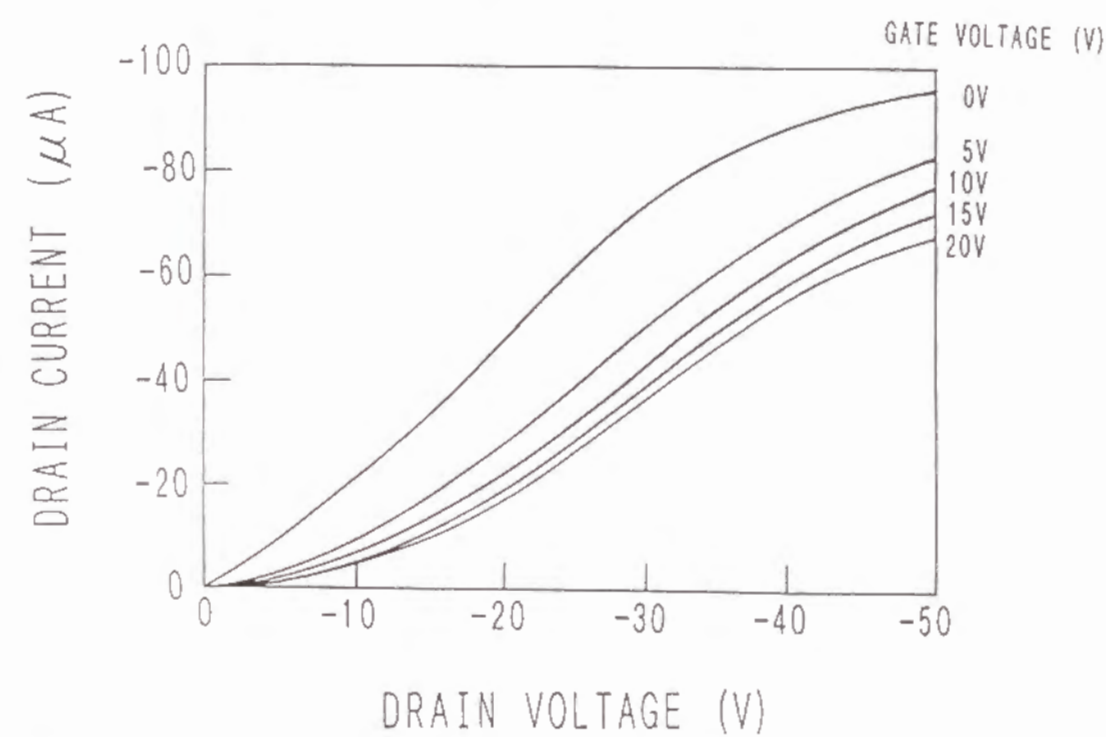


図 7 - 1 4 : 図 7 - 1 0 の構造をゲートに使用した FET の I - V 特性

図 7-14 に示すが、ゲート電圧は前述のごとく絶縁特性が向上したので、20 V まで印加した。このように高ドレイン電圧では、ドレイン電流の飽和傾向が見られる。この図から計算された相互コンダクタンスは 2 mS であった。

この FET は前項と同じようにディプレッション型の動作である。このように相互コンダクタンスが低いのはドレイン電流が大きくとれないことが原因と考えられる。ソースおよびドレインのノンドーパ層を除去することによって、直接オーミック電極から B ドーパ層へ直接電流を流すことができると思われる。

7-4 まとめ

B ドーパエピ膜とショットキー接触を利用して 2 種類のデバイスを作製した。発光素子では W をショットキー電極として 40 V 以上の順方向バイアスでの発光を観察し、この発光は注入型エレクトロルミネッセンスと考えらる。50 V 印加時の発光は 2.34 eV (530 nm) をピークエネルギーとするブロードな発光で、使用した B ドーパエピ膜のカソードルミネッセンスとほぼ同じ発光であった。

Al のショットキー接触をゲート電極とする FET を作製した。この素子はゲートバイアスを -5 V から 1 V へ変化させたときドレイン電流の変化が認められた。

ゲートのショットキー接触特性を改善するために、Al 電極と B ドーパ層の間にノンドーパ層を挿入する構造の FET を作製した。ゲートとソース間のダイオード特性はきわめて良好で、500 V 以上の高い破壊電圧を観察した。ゲート長 150 μ m、ゲート幅 2.1 mm の FET を作製したが、その I-V 特性は高電圧で電流の飽和傾向が見られたが、相互コンダクタンスは 2 mS と低かった。

参考文献

- 1) R. Wolf and J. Wood, Phys. Rev., 105, 921 (1957).
- 2) P. J. Dean, Phys. Rev., A 139, 588 (1965).

- 3) G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, C. W. Hatfield, C. R. Wronski, A. R. Badzian, T. Badzian and R. Messier, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Materials Research Society, 162, 297 (1990).

第 8 章 結 論

本研究は気相合成法によりダイヤモンド単結晶基板上に形成したエピタキシャル成長膜を用いてデバイスの作製まで行ったものである。この研究の結果は以下のようにまとめられる。

① ダイヤモンドのエピタキシャル成長

マイクロ波プラズマ CVD を用いて、メタン・水素混合ガスから、超高圧合成単結晶基板上にエピタキシャル成長することを確認した。エピ膜の品質は基板面方位やメタン濃度に大きく影響され、(100)面の基板を用いメタン濃度 6% の反応ガスから作製したエピ膜は、ラマン分光法でアモルファス成分がほとんど観察されないきわめて平滑な表面であった。表面の荒れは基板面方位と異なる粒子状結晶の成長とみられる。

エピ膜のカソードルミネッセンスで観測されたバンド A のピークエネルギーは、これまで天然や人工合成のダイヤモンドでは報告されていない値であった。このことは気相合成のエピ膜が天然や超高圧合成の単結晶とは異なったカラーセンターを有していることを示唆している。

2 結晶法 X 線回折によって観察されたエピ膜の結晶性は、基板の Ib 型ダイヤモンドよりは劣るものの、Ia 型程度と判明した。(400)面の半値幅は 20" 以内と判断され、単結晶としてかなりのレベルにあると思われる。

② エピタキシャル成長層へのドーピング

B₂H₆、PH₃、H₂S、AsH₃、H₂Se、CCl₄等のガスを反応ガス中に混入させることによってエピタキシャル成長層へのドーピングが可能である。しかし、B 以外はその活性化エネルギーがすべて 0.2 eV となり各々の元素固有の準位を形成してはいないと考えられる。しかし、P と S をドーピングした一部のエピ膜からは n 型の特性も計測された。

B ドーピングは他の元素に比べて容易にドーピングでき、p 型を形成する。その活性化エネルギーは 0.38 eV と天然の IIb ダイヤモンドから得られ

た値と一致する。基板面方位やメタン濃度などのエピタキシャル成長に影響を与える因子は B ドープ層にも影響を与え、(100)基板を用いることは良質な B ドープエピ膜を得るために必要な条件である。特にキャリア移動度については、(100)基板を用いた場合は(110)基板を用いた場合に比べて 1 桁から 2 桁大きく、電子的な特性としても(100)エピ膜が優れている。

B/C 比 20 ppm で作製した B ドープエピ膜は常温で $10^{15}/\text{cm}^3$ のキャリア密度、 $500 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のキャリア移動度を持ち、600℃では各々が $10^{18}/\text{cm}^3$ および $70 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ となった。活性化エネルギーは 0.38 eV で天然の IIb と同じであった。キャリア移動度の温度変化から、キャリアの音響ホノン散乱やイオン化不純物散乱の両モデル共に合致しなかった。

カソードルミネッセンスによるバンド A の観察では、そのピークエネルギーは 2.4 eV と天然の IIb の 2.8 eV より低かった。このピークの値は B ドープの多結晶ダイヤモンド膜でも報告されており、B ドープエピ膜のバンド A は、天然 IIb ダイヤモンドのそれと全く同じものではないと考えられる。

③ ボロンドープエピタキシャル成長膜への各種金属電極の接触特性

基板温度を 450℃とした真空蒸着で作製した Ti 電極は、B ドープエピ膜へのオーミック接触としては良好な特性を示した。

W、Au、Al は良好なショットキー接触となる。W は常温では n 値が 2.2 程度で、C-V 特性も良好に測定できない等の問題があった。n 値が 1 と仮定した障壁高さは 1.65 V と従来の報告の範囲であった。また、250℃以下であればショットキー接触特性を示す。この接触特性は(100)基板を用いたエピ膜では良好な整流性が得られたが、(110)基板のエピ膜では整流性は得られなかった。

メタン濃度 0.5% と 6% で形成した B ドープエピ膜への Al 電極の接触特性は、平滑な表面を持つメタン濃度 6% からのエピ膜では 2 V で 4 桁近い整流性と良好な特性を示すことが明らかとなった。

④ ダイヤモンドデバイスの作製と特性

Bドーピングエピ膜とショットキー接触を利用した発光素子と電界効果型トランジスターを作製した。

発光素子はWをショットキー接触とし、ショットキー接触の順方向に電流を流した場合に発光が認められ、この発光は注入型エレクトロルミネッセンスと考えられる。発光が観察された最低の印加電圧は40 Vで、エレクトロルミネッセンスとしては低電圧での発光と言える。この発光は、Bドーピングエピ膜のカソードルミネッセンスで観察された530 nmをピークとするバンドAと呼ばれるカラーセンターの発光と考えられる。

Alをゲート電極とするMESFETを、ゲート長140 μ m、ゲート幅1.8 mmの形状で作製した。ゲート電圧-5 Vから1 Vの変化でドレイン電流の変化が観察され、初歩的なFETとしての動作と考えられる。

ゲートのショットキー接触特性を改善するために、Al電極とBドーピング層の間にノンドーピング層を挿入する構造のFETを作製した。ゲートとソース間のダイオード特性はきわめて良好で、500 V以上の高い破壊電圧を観察した。ゲート長80 μ m、ゲート幅1.5 mmのFETを作製したが、そのI-V特性は高電圧で電流の飽和傾向が見られたが、相互コンダクタンスは2 mSと低かった。

第9章 結 言

本研究はダイヤモンドのエピタキシャル成長を検討することから開始し、エピ膜へのドーピング、Bドーピングエピ膜への接合を検討して、これらの成果を総括する形でデバイスの作製を行ってきた。

エピタキシャル成長の条件はBドーピング膜の特性や接合特性に影響を及ぼし、ひいてはデバイスの動作の可否を決定していた。本論文に記載した研究内容はこのような道筋の結果として成功した部分のみをまとめた形になっている。従って、エピタキシャル成長の考え方が変われば、新しい形のデバイスへと研究が進む可能性もある。

一つの技術の登場によって長い間高いとされてきた壁を突き崩すことは、技術の歴史においては最も重要な進歩の形態である。ダイヤモンドは気相合成技術の登場によって、材料としてこれまで利用されていなかった様々な分野で存在価値を示すことが可能となってきた。これに対してダイヤモンドの半導体としての利用は、現在もなお実用段階にはとうてい至っておらず、気相合成技術の開発だけでは十分なbreakthroughではなかったと解釈される。これは第1章にも述べたようにダイヤモンドの物性が未だ明らかになっていない部分が多いということによっていると見られる。半導体はGeから始まり、ヘテロ接合デバイス、超格子デバイスに至るまで数多くのデバイスが実用化されてきたが、筆者は従来のデバイスの枠からはみだす新たな動作原理のダイヤモンドデバイスの登場を期待している。それは、現在分かっているダイヤモンドの物性だけでも、従来の半導体材料とは大きく違っているからである。

いずれにしてもダイヤモンドは、デバイス設計に必要な物性常数の中で明らかになっていないものもあり、良質な単結晶を作製して一つ一つを明らかにしていくことが必要である。他のワイドバンドギャップ材料(SiC、ZnSe等)と競合して研究していくには、このような研究の積み重ねと広がりこそが必要と考えられる。

本研究がダイヤモンド半導体の研究の方向を示したことはその後の米国で

の研究の進展からうかがうことができる。ダイヤモンドデバイスはきわめて特殊な用途には数年以内にも実用化しようとの動きもあるが、7章にも述べたように一般的なデバイスとしては実用化までの道は遠いと言わざるを得ない。この研究がその第一歩としての評価を得られれば筆者の多とするところである。

謝 辞

本論文は京都大学工学部電気工学教室松波弘之教授に御指導を賜りまとめることができました。松波教授の懇切なる御指導と御配慮に深甚なる謝意を表します。

京都大学工学部電気工学教室佐々木昭夫教授ならびに藤田茂夫教授には本論文を執筆するに当たり御指導を頂きましたことに謝意を表します。

本研究は住友電気工業株式会社・伊丹研究所において進めてきました。この間、前常務取締役・原昭夫氏（現・大阪ダイヤモンド工業(株)社長）、取締役支配人・赤井慎一氏ならびに伊丹研究所・元所長・山口剛氏（現・日本アイ・ティ・エフ(株)社長）、前所長・矢津修示氏（現・ダイヤ製品事業部長）、所長・三宅雅也氏には研究の場を与えて頂くと共に、あたたかくこの研究を支えてきていただきましたことを深く感謝致します。

住友電気工業株式会社・代表取締役副会長・中原恒夫氏、伊丹研究所・電子材料研究部・元部長・土居陽氏（現日新電気株式会社・研究開発部・技師長）及び村井重夫氏には上司として本研究を御支援頂きましたことに感謝致します。

本研究は住友電気工業株式会社・伊丹研究所・電子材料研究部の今井貴浩氏、中幡英章氏、塩見弘氏、西林良樹氏、築野孝氏が共同研究者としてあったからこそ遂行できたものであります。いずれもダイヤモンド半導体という、ほとんど前例のないテーマに対して意欲的に取り組んでくれました。ここに心より感謝致します。

また、同部の太田進啓氏、池ヶ谷明彦氏、矢敷哲夫氏、田辺敬一朗氏、柴田隆行氏、高橋利夫氏等との議論が、本研究の進展にとってきわめて有用であったことに感謝致します。

本研究に関する発表論文

Characteristics of Conductive Diamond Films

Naoji Fujimori, Takahiro Imai & Akira Doi

Vacuum, 6, 99(1986).

Electrical Characteristics of Metal Contacts on Boron-Doped Diamond Epitaxial Films

Hiromu Shiomi, Hideaki Nakahata, Takahiro Imai, Yoshiki Nishibayashi and Naoji Fujimori

Japanese Journal of Applied Physics, 28, 758(1989).

Field-Effect Transistor using Boron-Doped Epitaxial Diamond Films

Hiromu Shiomi, Yoshiki Nishibayashi and Naoji Fujimori

Japanese Journal of Applied Physics, 28, L1253(1989).

Epitaxial Growth of High quality Diamond Film by Microwave

Plasma-Assisted Chemical-Vapor-Deposition Method

Hiromu Shiomi, Keiichiro Tanabe, Yoshiki Nishibayashi and Naoji Fujimori

Japanese Journal of Applied Physics, 29, 34(1990).

Properties of Boron-Doped Epitaxial Diamond Films

Naoji Fujimori, Takahiro Imai and Hideaki Nakahata,

Japanese Journal of Applied Physics Jap. J. Appl. Phys., 29, 824(1990).

High-Voltage Schottky Diode on Boron-Doped Diamond Epitaxial Films

Hiromu Shiomi, Yoshiki Nishibayashi and Naoji Fujimori

Japanese Journal of Applied Physics, 29, L2163(1990).

Epitaxial Grown Diamond (001) 2x1/1x2 Surface investigated by Scanning Tunneling Microscopy in Air

Takashi Tsuno, Takahiro Imai, Yoshiki Nishibayashi, Kotaro Hamada and Naoji Fujimori

Japanese Journal of Applied Physics, 30, 1063(1991).

Electroluminescent Device Made of Diamond

Naoji Fujimori, Yoshiki Nishibayashi and Hiromu Shiomi

Japanese Journal of Applied Physics, 30, 1728(1991).

Cathodoluminescence of Epitaxial Diamond Films

Naoji Fujimori and Yoshiki Nishibayashi

Diamond and Related Materials, 2, 762(1992).